This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Phys
3506
11.15

Phys 3506.11.15

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

A mon camarade [redacted]
bien cordialement
[redacted]

ÉRIE A, N° 479
N° D'ORDRE
1188.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Eugène BLOCH,

Ancien élève de l'École Normale supérieure,
Préparateur au Collège de France.

1re **THÈSE**. — RECHERCHES SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'AIR PRODUITE PAR LE PHOSPHORE ET SUR LES GAZ RÉCEMMENT PRÉPARÉS.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1904, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
MOISSAN, CURIE, } *Examinateurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1904

Prage 3506. 11.15
HARVARD COLLEGE
MAR 16 1922
LIBRARY
DEGRAND FUND

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL	Mécanique rationn.
Doyen honoraire	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supér.
Professeurs honoraires	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
Professeurs	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	H. POINCARÉ	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KŒNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Histologie.
	PELLAT	Physique.
	HALLER	Chimie organique.
	H. MOISSAN	Chimie.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie phys.
	PAINLEVÉ	Mathémat. générales.
	HAUG	Géologie.
	N	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	N	Chimie biologique.
Professeurs adjoints	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
	RIBAN	Chimie analytique.
	RAFFY	Analyse et Mécan.
	LEDUC	Physique.
	HADAMARD	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire	A. GUILLET.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
35276 Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MES PARENTS.

A

MONSIEUR MASCART,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LA

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'AIR

PRODUITE PAR LE PHOSPHORE

ET SUR LES GAZ RÉCEMMENT PRÉPARÉS.

INTRODUCTION.

Convection et ionisation. — On sait que les gaz dans les conditions ordinaires de température sont des isolants presque parfaits. Exceptionnellement et sous l'influence de causes extérieures ils peuvent acquérir une conductibilité notable, et l'ensemble des faits expérimentaux actuellement connus nous conduit alors à concevoir le mécanisme de cette conductibilité de l'une des deux manières suivantes :

1° Le gaz renferme des particules neutres solides ou liquides, des poussières, qui, sous l'influence du champ électrique créé entre deux électrodes, se chargent au contact de l'une d'elles, puis sont entraînées par le champ et vont décharger l'autre, et ainsi de suite. L'image de ce

mode de conductibilité est fournie par l'expérience classique de la grêle électrique. Dans ce mode, assez rare, qu'on peut appeler la *convection*, le transport des charges ne se fait pas en réalité par le gaz, qui reste isolant, mais par les poussières qu'il renferme, et la conductibilité du gaz est plutôt apparente.

2° Le gaz (qui peut d'ailleurs contenir des poussières) renferme des centres chargés ou ions qui peuvent être de dimensions moléculaires, ou plus gros, ou plus petits. Ce sont ces charges libres qui sont entraînées par le champ, et vont décharger les électrodes. Dans le cas où le gaz ne renferme aucune poussière, c'est-à-dire aucune agglomération matérielle de dimensions très notablement supérieures aux dimensions moléculaires, ce second mode de conductibilité ou *ionisation* est le seul qui paraisse admissible. C'est donc de beaucoup le plus important et le plus répandu.

Tous les cas actuellement connus de conductibilité électrique à travers un gaz rentrent dans l'un des types précédents : comme les gaz conducteurs étudiés au cours de ce travail renfermeront en général des poussières, il faudra dans chaque cas décider de quel mode il s'agit, convection ou ionisation.

Cherchons donc à prévoir quels devront être les caractères essentiels de la convection. Plaçons-nous dans le cas simple d'un champ uniforme créé entre deux plateaux parallèles. Supposons les poussières identiques entre elles et assez peu nombreuses pour qu'on puisse négliger leurs chocs mutuels. Elles se chargeront au contact des plateaux, et, si leur masse n'est pas trop grande, s'en éloigneront avec des vitesses qui deviendront rapidement uniformes, et proportionnelles à la force electrique qui agit sur elles. Or cette force est elle-même égale au produit de la charge par le champ. La charge prise au moment du contact avec le plateau dépend de la capacité relative de la

poussière et du plateau à ce moment; elle sera donc la même pour toutes les poussières, et proportionnelle au potentiel du plateau; la force qui agit sur une poussière sera, par suite, proportionnelle au produit du potentiel par le champ, c'est-à-dire au carré du potentiel. Enfin le courant à travers le gaz, qui est proportionnel au produit de la vitesse des particules par leur charge, sera proportionnel au *cube* de la différence de potentiel entre les plateaux. Ce n'est là assurément qu'une approximation assez grossière, mais le raisonnement suffit pour se convaincre que, dans un gaz traversé par un courant de convection, les courants doivent croître beaucoup plus vite que les forces électromotrices.

Dans le cas de l'ionisation, au contraire, les courants sont d'abord à peu près proportionnels aux forces électromotrices, et cela d'autant plus longtemps que l'ionisation est plus intense. Il n'y a à ce moment aucune différence entre la conductibilité du gaz et celle d'un métal. Pour de forts potentiels les courants croissent cependant moins vite que les forces électromotrices, et tendent vers une limite appelée *courant de saturation*. Elle est atteinte quand le champ est suffisant pour séparer et entraîner vers les électrodes *tous* les ions libérés dans le gaz à chaque instant : le courant est dès lors stationnaire et ne dépend plus du champ. Il y a donc là un moyen précieux de décider dans chaque cas si l'on a affaire à une ionisation ou à une convection.

Propriétés des gaz ionisés. — Rappelons maintenant les propriétés principales des gaz ionisés. Nous renverrons pour tous les détails aux excellents exposés du professeur J.-J. Thomson (1) et de M. Langevin (2). L'ionisation peut

(1) J.-J. Thomson, *Conductivity of Electricity through gazes*, 1903.

(2) Langevin, *Thèse de Doctorat*, 1902; Cours inédit du Collège de France, 1902-1903 et 1903-1904.

être produite par bien des moyens. Les principaux sont les suivants : rayons de Röntgen, rayons de Becquerel, rayons de Lenard, lumière ultra-violette agissant sur un conducteur chargé négativement, aigrette, arc électrique, étincelle, corps incandescents. Les centres chargés ou ions positifs et négatifs produits dans ces divers cas jouissent tous, à la température et à la pression ordinaires, de propriétés analogues. Ils se déplacent avec une vitesse finie sous l'action d'un champ électrique : si l'on appelle *mobilité* d'un ion la vitesse qu'il acquiert dans le champ *un*, sa vitesse dans un champ quelconque sera égale au produit de sa mobilité par le champ. Les mobilités des ions de toute espèce sont au moins de l'ordre de 1^{cm} par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre ; elles sont en général plus grandes pour les ions négatifs que pour les positifs : dans l'ionisation par les rayons de Röntgen, par exemple, les ions à la pression et à la température ordinaires ont dans l'air des mobilités de $1^{cm},4$ pour les ions positifs, et de $1^{cm},7$ pour les ions négatifs. Il y a recombinaison partielle des charges quand des ions de signe différent sont en présence; les ions se diffusent aussi vers les parois du récipient qui renferme le gaz ionisé ou vers les poussières qu'il contient : ce sont là, outre l'action du champ électrique, des causes de disparition spontanée de la conductibilité. On peut définir un *coefficient de diffusion* des ions dans l'air comme on définit le coefficient de diffusion d'un gaz dans un autre : la valeur de ce coefficient dans l'air ordinaire est, pour l'ionisation par les rayons de Röntgen, de 0,028 pour les ions positifs, et de 0,043 pour les ions négatifs. On déduit de là, par des considérations de théorie cinétique, que la charge portée par un ion est la même que celle portée par l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. On peut aussi définir, d'une manière précise, un *coefficient de recombinaison;* les ions se recombinent en effet suivant la loi d'action de

masse de Guldberg et Waage. En appelant p et n les densités des ions de chaque signe, la vitesse de disparition des ions est proportionnelle au produit de leurs concentrations, de sorte que

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha pn.$$

C'est la constante α qui s'appelle le coefficient de recombinaison. Pour l'air ordinaire ionisé par les rayons de Röntgen l'expérience donne $\alpha = 3400$.

Outre ces propriétés qui dérivent surtout de leur charge électrique, tous les ions précédents, que nous appellerons les ions *ordinaires,* jouissent encore d'une autre propriété essentielle : ils facilitent la condensation de la vapeur d'eau sursaturante, et servent de noyaux à cette condensation. Si l'on sature une certaine masse d'air de vapeur d'eau et si on la soumet à une détente brusque, il se produit une sursaturation que l'on peut mesurer par la détente, c'est-à-dire par le rapport du volume final au volume initial. Or la condensation ne se produit, dans de l'air dénué de poussières et soustrait à toute influence extérieure, qu'à partir de la détente 1,40; elle est alors dite spontanée. Si au contraire l'air renferme des ions négatifs, la condensation commence à se produire dès la détente 1,25. Si l'air renferme des ions positifs, elle se produit dès la détente 1,31. C'est à cette propriété qu'il faut rapporter les phénomènes de condensation présentés par les jets de vapeur sous l'action de causes très variées, qui ont fait l'objet de tant d'études. C'est elle aussi qui a servi à mettre définitivement en lumière la discontinuité des charges électriques, et à mesurer la charge absolue des ions. Cette charge est dans tous les cas de 4×10^{-10} unités électrostatiques environ. C'est là l'élément à partir duquel sont construits les édifices électriques les plus compliqués.

Les cas d'ionisation exceptionnels. — A côté de ces cas d'ionisation ordinaires existent actuellement quelques cas exceptionnels encore mal étudiés. Le but principal du présent travail est justement d'apporter quelques éclaircissements sur ces cas.

Townsend [1] a étudié, en 1898, les propriétés électriques de quelques gaz récemment préparés, et tout particulièrement l'hydrogène et l'oxygène qui sont libérés dans l'électrolyse de l'acide sulfurique ou de la potasse. Ces gaz sont conducteurs et, si l'on admet que la conductibilité est due à des ions, on constate qu'ils renferment toujours un excès considérable d'ions d'un certain signe : par exemple, l'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu avec électrodes de platine renferme un grand excès d'ions positifs, et entraîne par suite une charge positive. Ces gaz sont en outre chargés d'un nuage épais formé de gouttelettes d'eau acidulée ou alcaline. Il est extrêmement vraisemblable que ces gouttelettes ont pour centre les ions : la conductibilité électrique du gaz est en effet indissolublement liée à la faculté de produire un nuage. Si l'on supprime le nuage en faisant barboter le gaz dans l'acide sulfurique, on peut le reformer en faisant passer le gaz dans l'eau ; de plus le poids du nuage, mesuré en faisant circuler un volume connu du gaz dans un desséchant taré, est toujours proportionnel à sa charge électrique, mesurée en le recueillant dans un cylindre de Faraday. On peut même de là déduire la charge portée par une seule goutte, c'est-à-dire par un seul ion, si l'on connaît la masse de chaque goutte. Or cette dernière se déduit par la formule bien connue de Stokes de la vitesse de chute du nuage. Le nombre ainsi trouvé est de l'ordre de 4×10^{-10} unités électrostatiques. Il concorde donc fort

(1) TOWNSEND, *Proceedings of Cambridge*, vol. IX, pt. 5; *Phil. Mag.* (45), 1898, p. 125.

bien avec le nombre trouvé pour le cas des ions ordinaires par J.-J. Thomson et H.-A. Wilson par une méthode dérivée de celle-ci. A cet égard les ions contenus dans les gaz de l'électrolyse ressemblent donc aux ions ordinaires. Mais à tous les autres ils sont exceptionnels. Car :

1° Ils produisent la condensation de la vapeur d'eau simplement saturante alors que les ions ordinaires ont besoin d'une sursaturation suffisante;

2° Si l'on débarrasse autant que possible les gouttes chargées du liquide qui les alourdit en faisant passer le gaz dans de l'acide sulfurique, le gaz restant paraît ne pas contenir de gouttelettes visibles, et l'on peut appliquer, pour mesurer la mobilité des ions qu'il renferme alors, l'élégante méthode de Townsend. Supposons que le gaz ne renferme que des ions d'un seul signe; soit e leur charge, k leur mobilité. S'il est enfermé dans un récipient métallique clos, les ions se déplaceront sous l'influence du champ électrique résultant de leur répulsion mutuelle, et seront peu à peu absorbés par les parois du récipient. La charge totale du gaz diminuera donc suivant une loi facile à établir. Soient u, v, w les composantes de la vitesse d'un ion, $\varphi(x, y, z)$ le potentiel électrostatique au point de l'espace auquel il se trouve. On aura, par définition des mobilités,

$$u = -k\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \qquad v = -k\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \qquad w = -k\frac{\partial\varphi}{\partial z}.$$

Or l'équation hydrodynamique de continuité nous donne pour la variation de la densité électrique cubique ρ en un point

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

ou bien

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = k\Delta\varphi.$$

Et l'équation de Poisson nous apprend que

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho.$$

Donc

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d\rho}{dt} = -4\pi k,$$

d'où, en intégrant,

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = 4\pi k t,$$

en appelant ρ_0 la densité électrique initiale du gaz. Pour avoir la mobilité k il suffira donc de mesurer les densités électriques du gaz ρ et ρ_0 à des moments séparés par un temps t. Pour faire l'expérience le gaz ionisé arrive dans un cylindre de Faraday isolé et relié à un électromètre. La déviation au moment de l'arrivée du gaz fournit la densité électrique initiale de celui-ci. Au bout d'un temps connu t, le gaz est chassé du cylindre, ce qui fait dévier l'électromètre d'une quantité proportionnelle à ρ. Les mobilités ainsi trouvées ont été pour l'hydrogène et l'oxygène de $\frac{1}{300 \times 5,6}$ cm. et $\frac{1}{300 \times 15}$ cm. par seconde. Comme ordre de grandeur elles sont donc 1500 fois plus faibles que celles des ions ordinaires. C'est même cette différence importante entre les deux espèces d'ions qui rend la mesure de Townsend possible. La méthode repose malheureusement sur une hypothèse incomplètement vérifiée, c'est que le gaz ne renferme que des ions d'un seul signe. Il en résulte que l'ordre de grandeur seul du résultat reste exact. Nous verrons plus loin (section VIII) l'explication la plus vraisemblable de la petitesse des nombres obtenus : l'ion n'a été qu'imparfaitement débarrassé de l'eau qui le surcharge par son passage à travers l'acide sulfurique.

Quoi qu'il en soit, les ions des gaz de l'électrolyse sont exceptionnels à deux titres : par leur faculté de condenser la vapeur d'eau simplement saturante et par leur très

faible mobilité ou, ce qui revient au même, par leur masse énorme.

D'autres exemples d'ions exceptionnels ont été signalés postérieurement aux expériences de Townsend et dans des phénomènes tout différents. Lenard (1) a montré que l'ultra-violet extrême (rayons Schumann), agissant sur l'air ordinaire, provoque une ionisation intense ; les mobilités mesurées par lui ont été, pour les ions négatifs, du même ordre que pour les ions ordinaires; au contraire, les mobilités des ions positifs se sont montrées beaucoup plus faibles ($\frac{1}{70}$ de millimètre) et de l'ordre de celles trouvées par Townsend. On peut faire à ces expériences diverses objections (2) et il serait utile de les reprendre avec un gaz dépouillé d'humidité et de poussières.

Récemment, Kæhler (3) a montré que l'électrisation positive produite dans l'air par la chute de gouttes d'eau salée est due à la formation d'ions des deux signes (les ions positifs étant naturellement prédominants); les ions négatifs ont encore une mobilité normale et les ions positifs une mobilité exceptionnellement faible et du même ordre que les précédentes ($8,33.10^{-4}$ cm. par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre). Enfin, il y aurait peut-être lieu de rapprocher des cas précédents celui des gaz issus d'une flamme; nous y reviendrons plus tard.

Ces cas exceptionnels peu nombreux et encore mal connus sont restés isolés jusqu'à une époque toute récente. L'étude de la conductibilité de l'air qui a passé sur le phosphore et celle des gaz récemment préparés par voie chimique m'ont permis d'en signaler des exemples nouveaux et de faire disparaître, par conséquent, leur caractère exceptionnel. C'est l'ensemble de ces recherches que

(1) LENARD, *Ann. der Phys.*, t. I, 1900, p. 486; t. III, 1900, p. 298.
(2) J.-J. THOMSON, *Conductivity of gazes*, p. 141.
(3) KARL KÆHLER, *Ann. der Phys.*, N. F., t. XII, 1903, p. 1119.

je vais maintenant exposer; elles sont encore incomplètes, mais laissent entrevoir un domaine nouveau d'études assez étendu. Ce qui va suivre se rapporte principalement au cas du phosphore; ce cas est en effet un de ceux qui, historiquement, ont soulevé le plus de controverses, et c'est aussi le plus facile à aborder par l'expérience. La section I est consacrée à l'historique de la question, les sections II à VII à son étude expérimentale détaillée; les sections VIII et IX renferment les premiers résultats que m'a fournis l'étude des gaz récemment préparés et constituent, en quelque sorte, une préparation à une étude plus complète.

I. — La conductibilité produite par le phosphore. Historique.

L'oxydation lente du phosphore à l'air humide est accompagnée : 1° de phosphorescence; 2° de production d'ozone; 3° de la formation d'un nuage de composition encore mal connue, mais renfermant surtout des oxydes et des acides du phosphore. Dans l'air sec les mêmes phénomènes se produisent, mais atténués, et les deux premiers le sont d'autant plus que l'air est plus sec; leur étude chimique précise reste d'ailleurs à faire. Aux phénomènes précédents il faut en joindre un autre dont nous allons faire l'étude détaillée : l'air qui oxyde lentement du phosphore devient *conducteur de l'électricité*. Je ne crois pas faire œuvre inutile en exposant avec quelque détail l'ensemble des travaux que cette propriété a suscités, car, à ma connaissance, un Historique exact et complet de la question n'existe pas encore.

Matteucci [1] est le premier physicien qui paraisse avoir

---

[1] MATTEUCCI (cité par J.-J. Thomson), *Encycl. Britt.*, édition de 1855, t. VIII, p. 622.

reconnu la conductibilité électrique que prend l'air au voisinage d'un bâton de phosphore. Le fait, tombé dans l'oubli, fut retrouvé en 1890 d'une manière indépendante par Naccari (1) et par Elster et Geitel (2). Shelford Bidwell (3) le signala à nouveau en 1896, sans avoir eu connaissance des travaux de ses devanciers.

Dans les expériences de Naccari, une boule de laiton de 4^{cm} de diamètre, chargée avec 30 éléments Volta, est reliée à un électromètre Mascart. Quand on en approche un petit morceau de phosphore, elle perd sa charge (quel qu'en soit le signe) beaucoup plus rapidement que quand on l'abandonne à elle-même. Le phénomène est supprimé par les mêmes causes que celles qui arrêtent la phosphorescence du phosphore, par exemple, par la présence de vapeurs d'essence de térébenthine.

Elster et Geitel relient à un électroscope une tige métallique portant à son extrémité un petit bâton de phosphore ; l'électroscope ne peut dès lors conserver aucune charge permanente. Inversement, si on relie à un électromètre à quadrants la même tige, placée dans l'axe d'un cylindre métallique chargé, la tige joue le rôle de collecteur et l'électromètre se charge du même signe que le cylindre. Il est impossible de trouver une différence entre les charges positives et négatives, et l'ensemble des phénomènes ressemblent tout à fait à ceux que présentent les gaz entourant une flamme : en particulier il y a, dans les deux cas, production d'ozone.

Au voisinage d'une plaque métallique reliée à l'électromètre on place la tige portant le phosphore, et on la

---

(1) A. Naccari, *Atti di Torino*, t. XXV, 1890, p. 252-257; *Nuov. Cim.* (3), t. XXVII, 1890, p. 228-233; *J. de Phys.* (2), t. IX, 1890, p. 540.

(2) Elster et Geitel, *Ann. der Physik.*, N. F., t. XXXIX, 1890, p. 321.

(3) Shelford Bidwell, *Nature*, t. LV, 1896, p. 6.

charge ; la charge correspondante que prend l'électromètre paraît ne pas dépendre du nuage qui se forme au voisinage du phosphore humide et qui, tantôt tombe sous forme d'un filet régulier sans toucher la plaque, tantôt vient à son contact. Un courant de gaz d'éclairage, passant entre le phosphore et la plaque, diminue à peine l'effet de charge s'il ne touche pas le phosphore ; il le supprime dans le cas contraire (en même temps qu'il supprime l'oxydation et la phosphorescence). Un nuage de chlorhydrate d'ammoniaque est sans grande action sur la conductibilité de l'air : il la diminue plutôt qu'il ne l'augmente. Enfin, Elster et Geitel ont constaté que le soufre ne produit pas d'effet comparable à celui du phosphore, même quand il est chauffé un peu au-dessous de son point d'inflammation, et devient, lui aussi, phosphorescent (1).

En même temps que paraissaient ces premières études sur la conductibilité produite par le phosphore, R. von Helmholtz et Richarz (2) faisaient connaître les résultats de leur important travail sur les jets de vapeur. Leur Mémoire, précédé d'ailleurs et suivi d'autres études analogues, rapporte à la présence de centres électriquement chargés la condensation abondante que bien des causes provoquent dans le jet de vapeur (flamme, aigrette, etc.). Il était naturel de chercher si, en présence du phosphore, une condensation analogue se produit en corrélation avec la conductibilité électrique. C'est à Barus (3) que revient le mérite d'avoir montré que le voisinage d'un bâton de phosphore provoque une condensation intense dans un jet de vapeur. Shelford Bidwell (4) a complété cette observation en montrant que les fumées émanées du phosphore ne provoquent plus le même effet quand on les recueille

(1) Joubert, *Ann. de l'École Normale*, 2e série, t. III, 1874, p. 224.
(2) R. von Helmholtz et Richarz, *Wied. Ann.*, t. XL, 1890, p. 161.
(3) Barus, *American Meteorological Journal*, mai 1893.
(4) Shelford Bidwell, *Nature*, t. XLIX, 1893, p. 212.

dans un flacon avant de les envoyer dans le jet de vapeur et qu'on évite la présence, au voisinage du jet, de toute trace de phosphore non oxydé.

L'ensemble des résulats semblait donc conduire naturellement à rapprocher la conductibilité de l'air produite par le phosphore de celle qui est provoquée par d'autres causes, et dont l'étude se poursuivait simultanément. Aussi Barus a-t-il admis implicitement et sans démonstration expérimentale l'hypothèse d'une *ionisation* du gaz dans les nombreux Mémoires qu'il a consacrés à l'étude du phosphore, et que nous allons maintenant résumer (1).

Pour étudier la condensation, Barus se sert d'un jet de vapeur dans lequel il amène l'*émanation* (2) du phosphore. A cet effet, l'eau d'un vase de Mariotte s'écoule dans un récipient de 8^l, d'où l'air se trouve chassé, avec une vitesse constante, à travers un tube desséchant, puis à travers un tube vertical renfermant des bâtons de phosphore séparés par des fragments de toile métallique, enfin dans le jet de vapeur. L'activité de la condensation est appréciée par la coloration prise par le jet, coloration que l'on observe par un dispositif optique spécial. Les couleurs sont invariables tant que le volume d'air qui s'écoule par seconde est constant. Pour faire l'étude électrique de l'émanation, elle est envoyée, avant son arrivée dans le jet de vapeur, à travers un condensateur cylindrique de $0^m,50$

(1) BARUS, *Science*, t. XI, 1900, p. 201; t. XIII, 1901, p. 501; *Phys. Review*, t. X, 1900, p. 257; *Phil. Mag.*, (6), t. I, 1900, p. 572; (6), t. II, 1902, p. 40, 391, 477; (6), t. III, 1902, p. 80.

(2) Barus désigne par cette expression abrégée le gaz qui a passé sur le phosphore et a acquis les propriétés particulières que nous étudions. Bien qu'elle soit propre à créer une confusion avec le terme analogue employé pour les substances radioactives et qui se rapporte à un phénomène tout différent, nous continuerons à l'employer quelquefois, à cause de sa commodité, et aussi parce que l'usage l'a partiellement consacrée.

de longueur et de $0^m,14$ d'épaisseur, entre les armatures duquel la différence de potentiel peut atteindre 300 volts. Les courants sont mesurés par la déperdition d'un électromètre relié à l'armature intérieure isolée et chargée. Le gaz passait à raison de 1^l par minute en moyenne et était très imparfaitement desséché. On constate que les courants qu'une différence de potentiel constante peut faire passer à travers le gaz sont proportionnels aux volumes d'air qui traversent le condensateur. La coloration du jet de vapeur donne donc une mesure du courant qu'une même différence de potentiel peut faire passer pour diverses vitesses du courant gazeux. Mais, quand la différence de potentiel augmente et même quand elle atteint 2000 volts par centimètre, la coloration, pour une vitesse invariable du gaz, ne change pas. Il semblerait résulter de là que l'émanation renferme des centres chargés et des centres de condensation distincts les uns des autres, mais dont la quantité dépend, pour les uns et les autres, de la vitesse du gaz qui a passé sur le phosphore; tout au moins, si les centres chargés peuvent condenser la vapeur d'eau, leur nombre est-il minime par rapport à celui des autres centres de condensation.

Dans des Mémoires ultérieurs, Barus étudie l'émanation dans des condensateurs plans ou sphériques, l'air restant cette fois immobile. Dans le premier cas, le phosphore est déposé sur une des armatures du condensateur et l'électromètre relié à l'autre armature; dans le second cas, le phosphore est placé dans une petite boule de toile métallique qui forme l'armature intérieure du condensateur sphérique et est reliée à l'électromètre. On étudie dans les deux cas la déperdition de l'électromètre chargé et sa variation avec la distance des armatures.

Ce qui est particulièrement frappant dans les résultats, c'est l'irrégularité *décevante* du phénomène et la difficulté qu'il y a, par suite, à faire des mesures. Les deux

citations suivantes [1] sont caractéristiques à cet égard : « Le pouvoir ionisant du phosphore tantôt croît et tantôt décroît, comme s'il était accidentel et soumis à des conditions arbitraires »; et plus loin : « On est presque tenté de croire que chaque condensateur se comporte comme une individualité propre, conclusion pour laquelle je n'ai pu trouver d'explication adéquate. » Souvent, dans deux expériences successives faites dans les mêmes conditions, les nombres trouvés diffèrent de $\frac{1}{3}$ ou davantage. Il est dès lors difficile d'obtenir, même par des moyennes, des résultats nets en ce qui concerne l'existence et les propriétés des ions.

On trouve cependant dans le dernier Mémoire (condensateurs sphériques) trois courbes donnant la variation du courant avec la force électromotrice dans trois condensateurs sphériques de diamètres différents. Le champ a varié de 0 à 90 volts par centimètre dans le premier, de 0 à 30 volts par centimètre dans les deux autres. Les courbes obtenues sont sensiblement des lignes droites, sauf dans le premier cas, où il y a une très légère tendance à une incurvation vers l'axe des courants. Les courants semblent donc obéir à la loi d'Ohm ou au moins s'en écarter très peu. Il n'y a, par suite, dans ces expériences aucune raison de croire à l'approche d'un courant de saturation, c'est-à-dire aucune preuve directe de l'existence d'une ionisation [2]. Barus indique que, dans l'hypothèse de l'ionisation, il faudrait admettre dans l'air saturé d'émanation un nombre approximatif de 4.10^4 ions par centimètre cube. Ce nombre est bien inférieur à celui que l'on a trouvé dans de l'air ionisé au maximum par les rayons de Röntgen (10^8 à 10^9). Il y aurait même là, contrairement à ce que croit Barus, un désaccord embarras-

(1) Barus, *Phil. Mag.*, (6), t. III, 1902, p. 84 et 85.

(2) Je renvoie ici à une expérience isolée de Des Coudres (*Wied Ann.*, t. LXII, 1897, p. 144), qui est en contradiction avec celle-ci.

sant, étant donnée l'intensité des phénomènes électriques dans le cas du phosphore.

Enfin, Barus cherche si l'émanation du phosphore n'émettrait pas des radiations capables de traverser les corps opaques à la lumière et d'ioniser l'air à la manière des rayons de Becquerel. Les expériences ont donné un résultat négatif; la conductibilité passe en effet avec une difficulté extrême à travers les solides poreux, et il semble que les pores jouent dans ce passage le rôle essentiel; il suffit, en effet, de huiler une feuille de papier mince légèrement transparente pour la rendre complètement opaque. Schmidt (1) a confirmé plus tard ce résultat en montrant que le phosphore ne produisait aucune action sur une plaque photographique à travers une lame d'aluminium mince.

Le professeur J. J. Thomson (2), se fondant sur les expériences de Barus, a proposé un mécanisme de la conductibilité dans l'émanation du phosphore, qui est le suivant : le fait que, d'après Barus, il est impossible d'atteindre le courant de saturation serait dû à ce que la production de la conductibilité n'a pas lieu seulement au moment du passage de l'air sur le phosphore, mais se prolonge au delà; l'émanation renfermerait des centres d'émission d'où partirait un rayonnement très absorbable capable d'ioniser le gaz; la condensation se ferait sur ces centres et non sur les ions, et c'est pour cela que les centres de condensation subsisteraient après le passage de l'émanation à travers un champ électrique intense. Nous verrons plus loin ce que des expériences plus récentes doivent faire penser de cette hypothèse.

En résumé, les expériences de Barus non seulement conduisent à la conclusion que les centres chargés et les

---

(1) G. C. Schmidt, *Ann. der Phys.*, t. X, 1903, p. 722.
(2) J. J. Thomson, *Conductivity of gazes*, p. 325.

centres de condensation ne doivent pas être identiques, mais elles laissent les plus grands doutes sur la nature même de la conductibilité, et l'hypothèse d'une simple ionisation ne suffit pas à les expliquer. C'est ce qui m'a porté à les reprendre.

Mes expériences (1) étaient commencées depuis quelque temps lorsqu'un Mémoire de G. C. Schmidt (2) sur cette question vint mettre le comble à l'obscurité qui y régnait déjà. Il signale d'abord à nouveau la difficulté qu'il y a à obtenir des résultats réguliers, et il l'attribue à des irrégularités dans l'oxydation. Son appareil se compose d'un flacon de $0^m,30$ de haut et de $0^m,20$ de large, fermé par un bouchon de caoutchouc. Ce bouchon est traversé par deux tiges de fer isolées au golaz et terminées par deux plateaux horizontaux de $0^m,03$ de diamètre placés verticalement en regard l'un de l'autre au centre du flacon. Le flacon renferme jusqu'à une certaine hauteur une solution concentrée d'acide phosphorique, avec laquelle on a humecté les parois et qui est reliée au sol. La tige de fer reliée au plateau inférieur A est chargée à un potentiel élevé avec une batterie d'accumulateurs dont un pôle est au sol; la tige reliée au plateau supérieur B est en relation avec un électromètre; les vitesses de déviation de celui-ci mesurent les courants passant entre les deux plateaux. La mesure se fait après avoir rendu l'air conducteur en plaçant sur le plateau A de petits tubes de verre renfermant du phosphore. L'intensité du courant est proportionnelle à la surface du phosphore jusqu'à des champs de l'ordre de 200 volts par centimètre; elle ne dépend pas du signe de la charge du plateau A et n'est pas due à

(1) Voici les indications bibliographiques sur mes publications relatives à ce sujet : *Comptes rendus*, décembre 1902; *Séances de la Société Française de Physique*, février 1903; *Comptes rendus*, décembre 1903; *Séances de la Soc. Franç. de Phys.*, février 1904.

(2) G. C. Schmidt, *Phyzik. Zeitschr.* (3), juillet 1902, p. 475.

l'effet photo-électrique possible provenant de la phosphorescence du phosphore. Elle est d'autant plus grande que la pression de l'air, et par suite de l'oxygène, est plus grande ; elle tombe à zéro quand l'air est remplacé par de l'acide carbonique ou de l'azote. La conductibilité est donc bien, conformément aux expériences de Naccari et d'Elster et Geitel, reliée à l'oxydation du phosphore.

Recherchant ensuite la relation qui existe entre le courant et la force électromotrice, Schmidt trouve que, même pour un potentiel de 200 volts au plateau inférieur, on est encore loin de la saturation ; les courants semblent proportionnels aux forces électromotrices, ou tout au moins les écarts d'avec la loi d'Ohm sont irréguliers et ne font pas prévoir l'existence d'un maximum pour le courant. Ce résultat pourrait être attribué à l'extrême intensité de l'ionisation qui se produit dans ce cas ; mais une comparaison avec l'ionisation produite par les rayons de Röntgen montre que les deux phénomènes ont des intensités tout à fait comparables. Il faut donc, d'après Schmidt, renoncer absolument à l'hypothèse d'une ionisation et chercher une autre interprétation de tous les phénomènes observés jusqu'à ce jour. Cette interprétation, Schmidt la trouve dans la convection de l'électricité par les particules du nuage qui entoure constamment le phosphore à l'air. L'existence de la conductibilité est, en effet, intimement liée à la présence de ce nuage ; les particules conductrices neutres qui y sont contenues viendraient se charger au contact des plateaux et provoqueraient, par leur va-et-vient, la conductibilité apparente du gaz.

Ce résultat, qui remettait tout en question, fut combattu, quelque temps après, par quelques expériences purement qualitatives de Harms [1]. D'après celui-ci,

---

[1] Harms, *Phys. Zeitschr.*, (4), 1er novembre 1902, p. 111.

conformément aux recherches antérieures à celles de Schmidt, les fumées du phosphore se comportent tout autrement que les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque par exemple. Les premières augmentent énormément la conductibilité propre de l'air, les secondes la diminuent plutôt; il ne saurait donc s'agir d'une convection qui aurait produit ses effets aussi bien dans un cas que dans l'autre.

En présence de toutes ces contradictions, je publiai mes premiers résultats sur ce sujet. J'en exposerai le détail plus loin, mais j'en indique ici le résultat essentiel : la conductibilité de l'air sec qui a passé sur le phosphore est due à des *ions de très faible mobilité* et jouissant de la propriété de condenser la vapeur d'eau simplement saturante. Je mettais en particulier pour la première fois en évidence l'existence d'un courant de saturation, preuve directe d'une ionisation.

Bientôt une polémique s'engageait à ce sujet en Allemagne. Dans deux nouveaux mémoires ([1]), Schmidt reprend et développe les conclusions du travail précédent. Il attribue son désaccord avec Harms, en ce qui concerne les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque, à ce que Harms n'employait que des potentiels inférieurs à 80 volts, tandis qu'il allait, lui, jusqu'à 2 000 volts. De fait, on peut, avec de forts potentiels, rendre l'air conducteur avec des poussières de graphite ou de chlorhydrate d'ammoniaque; mais il semble que ce transport d'électricité par convection dans des champs très intenses, que personne n'a jamais songé à contester, ne peut rien élucider en ce qui concerne les champs plus faibles, comme ceux qui suffisent dans le cas du phosphore.

Schmidt décrit l'expérience suivante, qui lui paraît

([1]) G. C. Schmidt, *Phys. Zeitschr.*, (4), 15 février 1903, p. 293; *Ann. der Phys.*, (4), t. X, mars 1903, p. 704.

décisive : au-dessous et à droite du plateau A, dans l'expérience relatée page 17, il place un petit morceau de phosphore isolé ; il s'en échappe un filet de fumée qui est *toujours* attiré par le plateau inférieur A, quel que soit le signe de sa charge ; cette fumée ne saurait donc contenir de particules portant une charge propre, qui devraient être tantôt attirées, tantôt repoussées. Mais, en réalité, le phosphore, quoique isolé, ne saurait avoir un potentiel très différent de celui de l'enceinte ; il existe donc un champ intense entre le phosphore et le plateau A, de sorte que les seules particules chargées qui puissent s'écarter du phosphore sont celles du signe contraire à celui du plateau A ; il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'elles soient toujours attirées par le plateau A. (*Cf.* Harms.)

La loi d'Ohm continue, d'après Schmidt, à être vérifiée à peu près, et aucune saturation ne se manifeste ; ce fait tient surtout, comme nous le verrons, à la très faible mobilité des ions ; grâce à elle, les volumes utilisés vont en croissant avec l'intensité du champ, et aucune saturation n'est possible avec le dispositif de Schmidt. Du reste la loi d'Ohm est, contrairement à ce que croit Schmidt, absolument inconciliable avec la théorie de la convection (*voir* p. 3).

Schmidt a fait des recherches sur la nature chimique du nuage qui s'échappe du phosphore. Il est formé d'oxydes et d'acides du phosphore. Ce sont ces derniers qui, dans son interprétation, sont conducteurs et transportent l'électricité par convection. Cette hypothèse est inconciliable avec mes expériences, qui ont porté sur de l'air absolument sec et, par suite, dénué d'acides du phosphore ; la conductibilité n'en subsistait pas moins.

Harms répond à Schmidt, dans un nouveau travail [1].

---

[1] Harms, *Phys. Zeitschr.*, (4), 1er mai 1903, p. 436.

Il y retrouve le courant de saturation, preuve directe de l'ionisation que j'avais déjà donnée. Amenant entre deux plateaux parallèles une petite quantité du nuage émané du phosphore, il montre qu'elle se sépare en deux portions attirées respectivement vers chacune des électrodes, au moment de l'établissement du champ. Cette expérience met en évidence dans l'émanation l'existence de charges de signes contraires.

Elster et Geitel (1), en réponse aux critiques de Schmidt, signalent aussi quelques expériences nouvelles : si l'on place, au voisinage et de part et d'autre du filet de fumée qui s'élève au-dessus d'un petit morceau de phosphore humide, une boule métallique isolée et un plateau relié au sol, puis qu'on charge la boule à un potentiel élevé (2000 volts), l'on voit le filet de fumée se diviser en formant une fourche, manifestant ainsi, comme dans l'expérience de Harms, l'existence de charges des deux signes dans le gaz.

Gockel (2) a étudié l'absorption de l'émanation du phosphore par divers milieux et trouvé, sur ce sujet, des résultats qui confirment ceux qui seront exposés plus loin. Enfin, récemment, Harms (3) a montré que le nombre de molécules d'oxygène qui concourent à former les ions est très faible par rapport au nombre total de celles qui prennent part à l'oxydation. Nous reviendrons sur ce sujet.

Tel est l'ensemble des travaux que la question a suscités jusqu'à présent. Je vais maintenant détailler les expériences par lesquelles j'ai personnellement contribué à éclaircir le problème.

---

(1) Elster et Geitel, *Phys. Zeitschr.*, (4), 15 mai 1903, p. 457.
(2) Gockel, *Phys. Zeitschr.*, (4), 15 août 1903.
(3) Harms, *Phys. Zeitschr.*, 15 février 1904.

II. — Choix d'une méthode expérimentale ; production et dessiccation du courant d'air ; mesure de sa vitesse.

L'exposé de la section précédente nous a montré que les recherches sur la conductibilité provoquée par le phosphore sont à peine sorties, jusqu'ici, du domaine qualitatif. La cause en est dans l'irrégularité considérable des phénomènes, signalée par tous les expérimentateurs (*voir* p. 15) et, par suite, dans l'impossibilité de faire des mesures suivies et concordantes. Mon but a été d'abord d'obtenir de la régularité, de manière à opérer dans des conditions bien définies et à pouvoir faire des mesures toujours comparables à elles-mêmes.

Choix d'une méthode expérimentale. — En premier lieu fallait-il opérer, comme la plupart des expérimentateurs, sur une masse d'air immobile, ou bien faire passer sur le phosphore, à l'exemple de Barus dans ses premiers Mémoires, un courant d'air régulier? Je me suis arrêté à la seconde méthode pour les raisons suivantes : il est assez vraisemblable à priori que les irrégularités de la conductibilité sont liées à des irrégularités dans l'oxydation. Or, si on laisse le phosphore dans une masse d'air immobile, on peut, ou bien faciliter le renouvellement de l'air par des communications largement ouvertes avec l'atmosphère (Barus), ou bien le rendre très lent en mettant le phosphore dans un vase à peu près clos (Schmidt). Dans le premier cas, l'oxydation du phosphore ne changera pas beaucoup la composition de l'air dans son voisinage, mais les courants d'air seront inévitables ; dans le second cas, les courants d'air seront à peu près supprimés, mais l'oxygène, au contact du phosphore, sera peu à peu absorbé, et la diffusion ne suffira pas à maintenir invariable la composition du gaz oxydant. Dans l'un et l'autre cas il y a donc des causes d'irrégularité dans l'oxydation. On peut au contraire espérer obtenir des phéno-

mènes plus constants en faisant passer, avec une vitesse invariable, un courant d'air sur le phosphore : on arrive ainsi à un état permanent où la composition et la vitesse du gaz oxydant sont, en chaque point, presque rigoureusement fixes; je me suis donc décidé, dès l'origine, à avoir recours à une méthode de courant gazeux.

Ayant réalisé, par le procédé qui sera décrit plus loin, un courant d'air sensiblement constant, je fis de premiers essais de conductibilité en envoyant le gaz, après son passage sur le phosphore, dans un condensateur cylindrique, et en mesurant, avec un électromètre, les courants que l'on pouvait faire passer d'une armature à l'autre sous l'influence d'une force électromotrice donnée. Je fis de suite la remarque que les phénomènes, d'abord fort capricieux, prenaient une allure plus régulière quand on desséchait l'air avant de le faire passer sur le phosphore, et je fus amené rapidement à opérer la dessiccation d'une manière très complète. A titre d'exemple, je donne quelques-uns des premiers nombres que j'ai obtenus de cette manière, dans onze essais faits dans des conditions identiques. Les nombres représentent les temps nécessaires pour parcourir 80 divisions de l'échelle électrométrique :

1° L'électromètre recueille des charges positives :

18,8 sec., 18,6 sec., 18,8 sec.

2° On renverse le sens du champ dans le condensateur :

17,4 sec., 18,8 sec., 18,4 sec.

Quelques minutes après :

18,2 sec., 19 sec.

3° On renverse encore le sens du champ :

17 sec., 18,4 sec., 18,4 sec.

Ces nombres sont déjà remarquablement constants, si on les compare à ceux que l'on obtient avec de l'air

humide, et qui diffèrent souvent de plus du quart dans quelques essais successifs.

Ces premières tentatives étaient suffisantes pour permettre de fixer nettement la technique à employer : il était essentiel : 1° d'opérer avec un courant gazeux constant; 2° de le dessécher rigoureusement avant de le faire passer sur le phosphore.

Je vais donc décrire le dispositif qui m'a servi dans toutes les expériences à obtenir un courant d'air très régulier et très sec.

Production d'un courant d'air constant et dessiccation du gaz. — Le courant d'air est produit par un vase de Mariotte A primitivement plein d'eau, et dont le liquide s'écoule dans un second vase B primitivement plein d'air sous la pression atmosphérique. L'eau qui arrive à un taux constant dans le vase B en chasse l'air avec une vitesse également constante sous forme d'un courant d'air aisément utilisable. Pratiquement la vitesse du gaz présente toujours de très lentes fluctuations, mais qui ne sont pas gênantes pendant la durée d'une série de mesures, et dont on peut d'ailleurs tenir compte. Si l'on emploie des récipients assez grands, on peut ainsi d'une manière fort commode réaliser un courant d'air de vitesse moyenne, constant pendant une durée de une ou plusieurs heures. Dans mes premières expériences je me servais de grands flacons de 15^{l} de capacité placés l'un au-dessus de l'autre. Plus tard j'ai employé deux récipients de zinc d'une contenance de plus de 50^{l}. Les débits utilisés ont varié entre 2^{cm^3} et 20^{cm^3} d'air par seconde, ou bien entre $0^{l},1$ et 1^{l} d'air par minute à peu près. L'écoulement pouvait alors durer de 30 minutes à 2 ou 3 heures. Après chaque série, il fallait, bien entendu, vider l'eau du récipient B et la reporter dans le récipient A.

La *dessiccation* du gaz s'opère d'une manière très parfaite en faisant passer le gaz à travers une longue série de

tubes, de flacons et d'éprouvettes renfermant les substances que l'on emploie d'ordinaire à cet usage, placées dans l'ordre suivant : chlorure de calcium, acide sulfurique pur, ponce sulfurique et anhydride phosphorique. L'ensemble du dessiccateur a plusieurs mètres de longueur. En particulier l'anhydride phosphorique forme une colonne de 1^m : il reste tout à fait inaltéré pendant plusieurs semaines. En renouvelant de temps en temps tous les desséchants, on est donc sûr d'avoir, même aux plus fortes vitesses, un gaz absolument sec.

Mesure de la vitesse du courant gazeux. Première méthode. — Dans les premières expériences le gaz barbotait, à la sortie de l'appareil, dans un dernier laveur à acide sulfurique pur. On pouvait, avec un chronomètre donnant le $\frac{1}{5}$ de seconde, compter le temps que prenait le passage de 100 bulles au laveur. Si l'on a fait au préalable un étalonnage donnant la vitesse du courant gazeux en fonction des temps de passage de 100 bulles, on aura immédiatement, dans chaque expérience, la vitesse du gaz en valeur absolue. Au lieu de faire l'étalonnage une fois pour toutes, on évaluait, dans chaque série de mesures, la quantité dont le niveau de l'eau s'abaissait dans le vase de Mariotte A dans un temps connu : le vase A portait une échelle verticale qui avait été graduée en litres au moyen d'une éprouvette jaugée, et l'abaissement du niveau de l'eau en A donnait le débit du gaz pendant le temps correspondant. D'autre part, en faisant alterner chaque mesure électrique avec une mesure du temps de passage de 100 bulles, on pouvait s'assurer que l'écoulement restait bien régulier pendant toute la durée des essais. En somme le passage des bulles ne servait qu'à vérifier la régularité du courant d'air, et la vitesse de celui-ci se déduisait directement de la quantité d'eau écoulée en un temps donné. Cette méthode si simple suppose que, d'un bout à l'autre, l'appareil ne présente aucune fuite,

et la longueur du dessiccateur obligeait à prendre, à cet égard, des précautions spéciales : la constance de la vitesse mesurée de cette manière était réalisée en moyenne à $\frac{1}{100}$ près et souvent mieux pendant toute la durée d'une série de mesures. Malheureusement chaque vérification de la vitesse demandait de 20 à 30 secondes, et il était par conséquent impossible de constater et d'empêcher de petites variations accidentelles de la vitesse.

Seconde méthode. — La méthode que je vais maintenant exposer et qui m'a servi pour toutes les expériences définitives, est au contraire à l'abri de ces objections. Elle résout simplement le problème suivant : mesurer en valeur absolue et *à chaque instant* la vitesse d'un courant gazeux. C'est surtout plus loin (section VIII) que nous verrons l'intérêt de son application. Elle est fondée sur la viscosité du gaz dont on mesure la vitesse, et voici son principe :

Si un gaz s'écoule régulièrement à travers un tube cylindrique de diamètre assez petit, l'écoulement se fait en vertu d'une différence de pression entre les extrémités du tube, qui est déterminée par la viscosité du gaz et donnée par la formule

$$p = \frac{8\mu l}{\pi a^4} U. \tag{1}$$

Dans cette formule, que l'on démontre en hydrodynamique [1], et dont les conséquences sont d'accord avec toutes les expériences de viscosité des fluides, U représente le débit total du gaz en centimètres cubes par seconde, l et a sont la longueur et le rayon du tube, μ est le coefficient de viscosité du gaz (0,00019 pour l'air à 20°). Ainsi, pour un tube et un gaz donnés, la différence de pression est proportionnelle à U et peut servir à mesurer le débit. Il est facile de voir que les différences de pres-

[1] *Voir*, par exemple, KIRCHHOFF, *Mechanik*, p. 373.

sion ainsi produites, quoique faibles, sont aisément accessibles à l'expérience. Supposons en effet, à titre d'exemple, que $l = 20^{cm}$, $a = 0{,}15^{cm}$, $U = 10^{cm}$ (conditions moyennes de mes expériences), on aura, si le gaz qui s'écoule est de l'air,

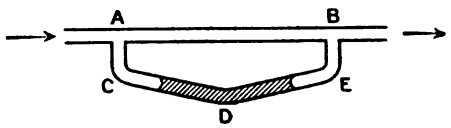
$$p = \frac{8 \times 0{,}00019 \times 20 \times 10}{\pi \times (0{,}15)^4} = 190 \text{ baryes } (\tfrac{1}{7} \text{ de mm. de mercure}).$$

Dans mes expériences p a oscillé entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{50}$ de millimètre de mercure. Le manomètre qu'il faudra mettre en dérivation entre les extrémites du tube devra dès lors avoir une sensibilité suffisante pour évaluer avec exactitude une différence de pression de cet ordre, c'est-à-dire qu'il devra être sensible au moins au millionième d'atmosphère. J'ai choisi comme manomètre le manomètre du type Töpler à bulle de xylol, qui répond exactement au besoin actuel; ce manomètre permet aisément d'évaluer des différences de pression même notablement plus faibles que celles sur lesquelles j'ai opéré.

L'appareil prend dès lors la forme suivante :

Entre deux points A et B (*fig.* 1) d'un tube de verre de

Fig. 1.



20^{cm} de longueur et de 3^{mm} de diamètre environ est établie une dérivation ACDEB, formée par un tube de même diamètre ayant la forme indiquée sur la figure. Les portions CD, DE forment un angle très obtus (174° par exemple), et la branche CDE contient une bulle de xylol. On observe une des extrémités de la bulle avec un viseur à réticule et en éclairant la bulle avec une lampe placée de l'autre côté. Le bord du ménisque capillaire forme dans le champ

une ligne de démarcation très nette qui permet de faire des pointés exacts. Si un courant gazeux va de A en B à travers le tube AB, la différence de pression qui en résulte entre les points A et B entraînera un déplacement de la bulle qui sera facilement mesurable si le viseur est placé, par exemple, sur le chariot d'une machine à diviser. Dans mes expériences j'ai employé une machine à diviser dont dont la vis a un pas de $0^{mm},5$, et dont le tambour est divisé en 400 parties; le tambour est fixé invariablement à la roue à rochet, de manière qu'une rotation dans un sens ou dans l'autre entraîne toujours le chariot. Le viseur fixé sur le chariot est à faible grossissement (10 environ) et l'on peut lui donner, à l'aide d'une vis micrométrique, de petits déplacements verticaux. Le manomètre est fixé sur une monture en bois reliée elle-même solidement à la plate-forme de la machine. Le manomètre étant au zéro, on tourne le tambour de la machine et l'on règle la hauteur verticale du viseur de manière à pointer le bord du ménisque. Si celui-ci se déplace, on peut le suivre en tournant le tambour d'un nombre connu de tours et de fractions de tour. Comme le ménisque se déplace dans une direction un peu oblique et que le déplacement du viseur est horizontal, on peut, au besoin, relever ou abaisser le viseur à l'aide de sa vis de réglage de manière à avoir constamment le ménisque au centre du champ de visée; en général ce dernier déplacement n'est même pas nécessaire.

On obtient ainsi une quantité proportionnelle au déplacement réel du ménisque, et par suite à la différence de pression à mesurer. Les déplacements horizontaux imprimés au viseur donnent donc une mesure de la vitesse d'écoulement du gaz; cette mesure, seulement relative en principe, deviendra une mesure absolue à la suite d'un étalonnage convenable.

La méthode actuelle a, comme il est facile de s'en

rendre compte, une sensibilité largement suffisante pour les besoins des expériences. En effet, la densité du xylol étant environ 0,9, la colonne verticale de xylol qui équilibrerait une pression de 190 baryes (*voir* plus haut) est de

$$\frac{190 \times 75 \times 10^{-6} \times 13,6}{0,9} = 0^{cm},2 \text{ environ.}$$

Si le tube manométrique fait avec l'horizon un angle de 3°, le déplacement horizontal du ménisque sera

$$\frac{0,2}{\text{tang } 3^\circ} = 4^{cm} \text{ environ.}$$

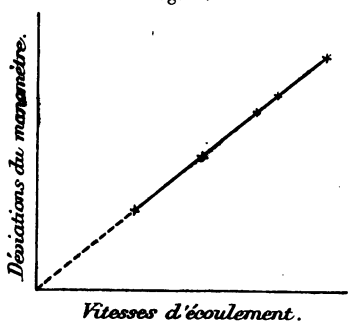
Il est facile, avec le viseur et la machine à diviser, de mesurer ce déplacement à $\frac{1}{1000}$ près. En fait je me suis toujours contenté de lectures au $\frac{1}{200}$ près, cette précision étant plus que suffisante si l'on a égard aux irrégularités du courant gazeux et des mesures électriques. Dans d'autres mesures il serait possible de pousser la sensibilité de la méthode beaucoup plus loin encore, en remplaçant le viseur par un véritable microscope à long foyer. Les différences de pression seraient encore mesurables avec des débits d'air de $0^{cm^3},1$ par seconde. Les variations de température et les déplacements du zéro qui en résultent entraînent alors quelques difficultés et ôtent aux déviations un peu de leur stabilité. Les petites erreurs provenant de ces causes se sont aussi présentées dans mes expériences. Mais elles ont toujours été peu gênantes, eu égard à la précision dont j'avais besoin et qui a rarement dépassé le $\frac{1}{100}$.

Les avantages de cette méthode de mesure sont évidents : elle est d'un montage très simple; elle permet de mesurer la vitesse du gaz immédiatement avant ou après son passage dans les appareils de mesure électriques et d'atténuer ainsi les dangers de fuite; elle ne modifie en rien le courant gazeux et ne le rend pas saccadé comme la méthode

des bulles. On peut la comparer à ce point de vue à la méthode de mesure des différences de potentiel le long d'un fil au moyen de l'électromètre, qui, lui aussi, ne modifie en rien la distribution des potentiels et celle du courant. Enfin, et c'est là l'avantage essentiel, la méthode permet de suivre à l'œil les variations les plus faibles du courant gazeux, de s'assurer de sa constance et de connaître à tout moment sa vitesse. Entre autres applications, nous verrons (section VIII) au moins un cas où elle répond et où elle répond seule à tous les besoins.

La théorie de la méthode repose sur la formule (1). Mais pratiquement la méthode en est tout à fait indépendante. Il suffit de remarquer que, pour un gaz et un tube donnés, la différence de pression p est fonction de la vitesse d'écoulement U du gaz. On peut alors construire une courbe en portant en ordonnées les vitesses du gaz et en abscisses les déviations du manomètre mesurées avec la machine à diviser. A l'aide de cette courbe on pourra dans chaque cas et sans aucune hypothèse déduire inversement

Fig. 2.



la vitesse du gaz de la déviation du manomètre. Cet étalonnage, destiné à passer des mesures relatives aux mesures absolues, se fait de la manière suivante : le vase de Mariotte A est pourvu d'une échelle millimétrique graduée

en litres au moyen d'une éprouvette jaugée. Envoyant divers courants gazeux à travers le manomètre, on peut, pour chacun de ces courants, mesurer d'une part la déviation du manomètre, d'autre part l'abaissement du niveau de l'eau en A dans un temps donné, et par suite les débits correspondants de gaz. Les résultats obtenus dans un étalonnage de ce genre avec des vitesses de gaz assez élevées sont représentés par la courbe de la figure 2.

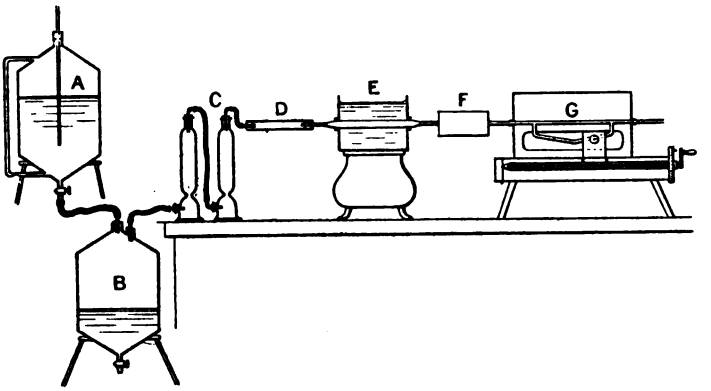
On voit qu'elle est sensiblement confondue avec une droite, ce qui est une vérification de la formule (1) et permet de simplifier beaucoup l'étalonnage. J'ai admis, dans toutes les expériences, que les vitesses d'écoulement étaient simplement proportionnelles aux déviations du manomètre. Il suffit donc pour connaître les débits de faire la mesure en valeur absolue pour une seule vitesse d'écoulement. C'est l'opération que j'ai répétée de temps en temps au cours des expériences : de petits déplacements accidentels du manomètre pouvaient en effet changer sa constante. Celle-ci a en réalité varié de très peu en plusieurs mois, et était toujours exactement connue.

Tube à phosphore. Montage de l'appareil à écoulement. — Nous aboutissons en définitive pour produire le gaz conducteur au montage suivant : le gaz qui sort du récipient B (*fig.* 3) va se dessécher sur le chlorure de calcium et la ponce sulfurique contenus dans les éprouvettes C, puis sur l'anhydride phosphorique contenu dans le tube D. Il passe ensuite en E sur le phosphore, de là en F dans l'appareil de mesure électrique, et finalement dans le tube G qui porte le manomètre de Töpler, et où l'on mesure sa vitesse. L'appareil de mesure électrique a été représenté schématiquement par le rectangle F : il sera décrit plus loin.

Le tube à phosphore est un simple tube de verre de forme et de longueur variables, renfermant une série de bâtonnets de phosphore et placé dans un bain d'eau de

10 à 15 litres, destiné à maintenir sa température à peu près constante. On obtient des bâtonnets de dimensions convenables par fusion du phosphore sous l'eau dans des

Fig. 3.

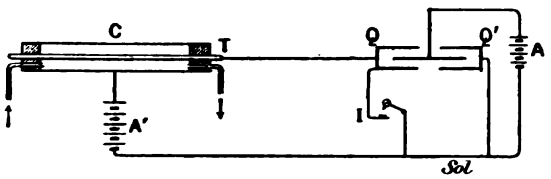


tubes de verre étroits. Au moment de l'emploi, on gratte les baguettes obtenues dans de l'eau ammoniacale, de manière à les débarrasser de l'excès d'acide qui peut les recouvrir, puis on les dessèche sommairement et on les introduit rapidement dans le tube que l'on placera en E. L'appareil est aussitôt mis en fonctionnement, et la dessiccation est achevée en envoyant sur le phosphore un courant d'air sec. Dans presque toutes mes expériences la température du phosphore a été maintenue au voisinage de la température ordinaire (10° à 15°). On pouvait cependant élever la température en chauffant le bain d'eau qui renfermait le tube à phosphore. Quelques essais faits dans ce sens ont montré que les phénomènes observés conservaient exactement le même caractère en augmentant un peu d'intensité quand on élève la température du phosphore jusqu'à 31°. Je me suis donc contenté en général d'opérer à la température ordinaire.

III. — Premiers caractères de la conductibilité. Existence d'un courant de saturation.

Voici le premier dispositif qui m'a servi à étudier la conductibilité de l'air qui a passé sur le phosphore. Un condensateur cylindrique (*fig.* 4) est formé d'un tube de

Fig. 4.



laiton C de 30^{cm} de long et 3^{cm} de large portant suivant son axe une tige cylindrique T en laiton de 0^{cm},6 de diamètre, isolée par deux bouchons de paraffine. Le gaz pénètre dans le condensateur par un tube de verre traversant un des bouchons de paraffine et sort de la même manière à l'autre extrémité. L'électromètre servant à la mesure a son aiguille chargée par une batterie d'accumulateurs A; la paire de quadrants Q' est reliée en permanence à la cage de l'électromètre (sol) ainsi que l'autre pôle de la batterie de charge. La paire de quadrants Q est aussi réunie à la cage au début de l'expérience; elle peut être isolée à un certain moment grâce à l'interrupteur I. L'armature intérieure T du condensateur cylindrique est reliée aux quadrants Q et par suite est primitivement au potentiel zéro. L'armature extérieure C est chargée avec une batterie d'accumulateurs A' dont un pôle est au sol. Il existe donc un champ entre les armatures du condensateur. Si le gaz qui passe dans le condensateur n'est pas conducteur, l'électromètre primitivement au zéro y reste quand on isole la paire de quadrants Q. Si au contraire le gaz est conducteur, quand on isole la paire de quadrants Q les potentiels

de C et de T tendent à s'égaliser et l'électromètre dévie. Si l'on peut extraire du gaz des charges des deux signes, la déviation a lieu dans un sens ou dans un autre suivant que le pôle de la batterie A′ auquel on réunit le tube C est le pôle positif ou le pôle négatif, et le sens de la déviation de l'électromètre indique le signe des charges que l'on recueille en T. Pour éviter toute perturbation d'origine électrostatique, on a recours à un système de protection qui sera détaillé plus loin.

Existence de la conductibilité. — Il est facile avec cet appareil et un électromètre modérément sensible de mettre en évidence la conductibilité de l'émanation. L'électromètre utilisé à ce moment est un électromètre Mascart où l'acide sulfurique a été remplacé par de l'huile d'amandes douces et dont la suspension a été allongée de manière à obtenir une déviation de 300 divisions sur une échelle placée à deux mètres quand on porte les quadrants Q à un potentiel de un daniell. L'aiguille est chargée avec une batterie de 60 petits accumulateurs. Dans ces conditions, avec un courant gazeux assez lent et une charge positive de 100 volts sur le tube T, l'électromètre isolé dévie de 100 divisions en 20 secondes environ, alors qu'en l'absence de courant gazeux il reste sensiblement au zéro. C'est dans ces conditions qu'ont été obtenus les nombre cités page 23.

Les nombres trouvés ne présentent pas une régularité parfaite immédiatement après le montage du tube à phosphore. A ce moment en effet le tube renferme encore beaucoup d'humidité et celle-ci n'est que progressivement entraînée par le courant d'air sec. Au début l'oxydation est par suite très intense ; elle est accompagnée d'une production abondante de fumées blanchâtres et le phénomène de conductibilité est lui-même fort capricieux et remarquablement intense. Peu à peu les fumées deviennent moins épaisses, le phénomène d'oxydation se ralentit et se

régularise, en même temps que les courants deviennent moins grands et plus constants. Au bout d'un temps plus ou moins long, qui peut être de plusieurs jours, la conductibilité est tombée aux deux tiers ou à la moitié de sa valeur initiale, l'état de régime se trouve à peu près atteint, et les fumées qui accompagnent l'oxydation ne sont plus que difficilement observables (voir section VII). Les mesures sont alors possibles et donnent des résultats réguliers, l'intensité du phénomène continuant du reste à décroître très lentement de jour en jour, en même temps qu'il se forme à la surface du phosphore une couche d'oxydes de plus en plus épaisse. Le gaz est devenu à ce moment parfaitement sec.

Le premier fait intéressant est la possibilité même de mettre en évidence la conductibilité de l'émanation par le dispositif précédent : le gaz traverse en effet un tube de caoutchouc (ou encore de plomb ou de verre) de plus de 50^{cm} pour arriver depuis le phosphore jusqu'au condensateur. Il met, pour parcourir ce chemin, un temps suffisamment long, pour qu'il eût perdu la plus grande partie de sa conductibilité par recombinaison ou par diffusion, s'il se fût agi d'une ionisation analogue à celle que provoquent les rayons de Röntgen. La persistance d'une conductibilité intense dans le gaz après un temps assez long et après la traversée d'un tube relativement étroit est donc un fait qui doit retenir l'attention tout d'abord.

Symétrie des charges des deux signes. — En second lieu on a pu voir par les nombres de la page 23, et ce fait est confirmé par toutes les mesures ultérieures, qu'aucune différence appréciable n'existe entre les charges positives et négatives, et qu'on peut les extraire du gaz en quantités sensiblement égales dans des temps égaux. Quel que soit le phénomène étudié, les deux espèces de charges ont toujours fourni des nombres si voisins, que l'on a pu, dans la plupart des cas, se borner à étudier les charges d'un

seul signe. C'est là encore une différence remarquable entre le cas actuel et les cas d'ionisation ordinaires.

A ce sujet, il est facile de montrer avec quelque sensibilité que l'émanation n'est pas électriquement chargée, c'est-à-dire, si l'on accepte provisoirement l'hypothèse d'une ionisation, que le gaz ne renferme pas d'excès d'ions d'un certain signe. Il suffit en effet d'envoyer l'émanation dans un cylindre de Faraday relié à l'électromètre : l'expérience, faite avec divers cylindres et en faisant varier la vitesse du courant gazeux, a toujours donné le même résultat; l'électromètre ne prend aucune charge.

Existence d'un courant de saturation. — La question principale était celle de la nature même de la conductibilité, et le simple appareil précédent a suffi pour donner à ce sujet des indications très nettes.

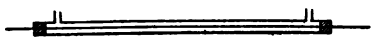
Supposons que le gaz ait une vitesse constante, et proposons-nous de mesurer les courants que des forces électromotrices croissantes peuvent faire passer à travers le gaz : il suffira de faire croître progressivement le nombre des accumulateurs qui composent la batterie A′ et de mesurer à chaque fois la vitesse de déviation de l'électromètre. A cet effet on choisit sur l'échelle électrométrique deux points suffisamment éloignés l'un de l'autre et du zéro pour que le repère aille de l'un à l'autre avec une vitesse constante et en un temps convenable : l'inverse de ce temps donne une mesure de la vitesse de déviation. Dans la plupart des cas on mesurait avec un chronomètre donnant le $\frac{1}{5}$ de seconde le temps nécessaire pour aller de la division 150 de l'échelle à la division 250. On réglait la sensibilité de l'électromètre par la charge de l'aiguille de manière à maintenir les temps de déviations entre 15 et 35 secondes. Dans ces conditions la précision des mesures est toujours suffisante pour que les irrégularités accidentelles du phénomène étudié dépassent les erreurs de lecture.

Voici un exemple obtenu en opérant ainsi, la charge du tube étant négative :

Forces électromotrices		Courants en unités arbitraires
5	accumulateurs	15,7
14	»	46,7
28	»	69
56	»	78,7
274	»	82,6
442	»	84,7

Chaque nombre est la moyenne de plusieurs lectures concordantes, et les nombres que l'on obtient en faisant décroître les forces électromotrices se placent sur la même courbe. J'ajoute un second exemple obtenu avec une charge positive et un autre condensateur, *beaucoup plus long que le premier,* formé d'un tube de $1^{cm},6$ de dia-

Fig. 5.



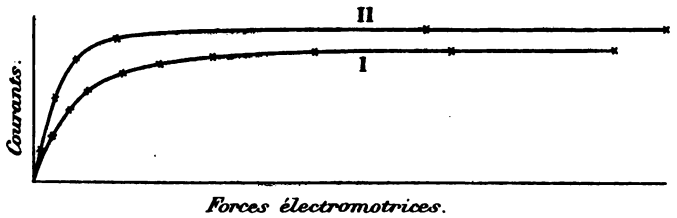
mètre et de 90^{cm} de long dans l'axe duquel un fil de cuivre est tendu entre deux bouchons de paraffine (*fig.* 5).

Forces électromotrices.		Courants en unités arbitraires.
5	accumulateurs	24,7
10	»	40
15	»	49
25	»	60
35	»	63,3
50	»	67,6
78	»	71
116	»	71,3
162	»	71,5

Les courbes de la figure 6 représentent (à des échelles différentes) les deux séries de nombres précédents. On voit que les courants, d'abord presque proportionnels aux forces électromotrices, croissent ensuite beaucoup plus

lentement, et tendent visiblement vers une limite (courant de saturation). Ce caractère rapproche la conductibilité de l'émanation de celle de l'air ionisé par les rayons de

Fig. 6.



Röntgen, et la seule interprétation qu'on en puisse donner est, comme nous l'avons vu, celle d'une ionisation du gaz. Il y a pourtant une remarque essentielle à faire : la saturation, dans la première expérience citée et faite avec un condensateur court, n'est pas encore atteinte pour une force électromotrice de 400 volts. Elle est donc beaucoup plus difficile que dans l'air ionisé par les rayons de Röntgen : il est facile de voir en effet qu'il eût suffi d'une force électromotrice de l'ordre de 20 volts pour produire la saturation si l'air eût été ionisé par les rayons de Röntgen. Cette remarque est à rapprocher de celle de la page 35, snr la persistance de la conductibilité. Elle conduit à la conclusion que les ions actuels se déplacent dans le gaz, soumis ou non à l'action d'un champ, avec une difficulté bien plus grande que ceux des rayons de Röntgen; leur inertie et leur faible mobilité les différencient dès l'origine des ions ordinaires.

Les nombres obtenus avec les condensateurs longs (2e liste ci-dessus) donnent lieu, eux aussi, à des remarques intéressantes : à l'ordre de précision des expériences la saturation est atteinte ici à partir d'une force électromotrice de 150 volts environ. Elle est devenue plus facile qu'avec le condensateur court employé en premier lieu,

et l'on s'est rapproché de l'ionisation par les rayons de Röntgen. Cette différence tient, comme nous le verrons plus tard d'une manière précise (section VI), à ce que, dans un condensateur court, les ions, à cause de leur grande inertie, échappent facilement à l'action du champ avant d'avoir atteint aucune armature. Au contraire, avec un condensateur suffisamment long, aucun ion ne peut sortir du condensateur; la charge totale que prend alors l'électrode centrale ne dépend plus seulement de la mobilité des ions, mais d'une fonction complexe de cette mobilité et du coefficient de recombinaison, et les courbes de saturation ainsi obtenues se rapprochent beaucoup de celles que l'on obtient avec les rayons de Röntgen.

Dans tous les cas il est possible de mettre nettement en évidence l'existence d'un courant de saturation, preuve directe d'une ionisation du gaz.

Je signale ici quelques expériences que j'ai faites en remplaçant le courant d'air par un courant d'oxygène sec : on remplissait d'oxygène le récipient B au moyen d'une bouteille d'oxygène comprimé. Le gaz était ensuite chassé à la manière ordinaire sur le phosphore puis dans le condensateur cylindrique. Les courbes de saturation ressemblent tout à fait aux précédentes; les phénomènes sont seulement un peu plus intenses.

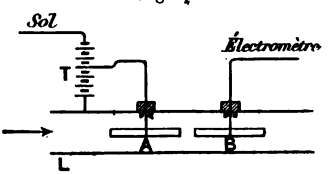
La suppression de la conductibilité par un champ électrique est possible et définitive. — Les faits actuellement acquis sont les suivants : 1° l'émanation du phosphore doit sa conductibilité à des ions; 2° la saturation du courant est, dans les conditions ordinaires, plus difficile à obtenir qu'avec les ions des rayons de Röntgen. Nous avons provisoirement interprété cette dernière singularité en admettant que les ions de phosphore possèdent une inertie beaucoup plus grande et, par suite, une mobilité beaucoup plus faible que les ions ordinaires. Mais une autre interprétation est évidemment possible,

et c'est celle à laquelle J.-J. Thomson a donné une forme précise d'après les expériences de Barus (p. 16).

Les ions seraient produits non seulement au moment même du passage de l'air sur le phosphore, mais encore plus tard, grâce à une prolongation de l'oxydation portant sur la vapeur de phosphore entraînée, ou à tout autre mécanisme. S'il en est ainsi, les ions continuent à être libérés dans le condensateur cylindrique à mesure que l'émanation y progresse, et il est naturellement beaucoup plus difficile de saturer le gaz, même si l'on a affaire à des ions ordinaires. Pour élucider la question il existe heureusement un critérium expérimental très net. Si les ions sont tous produits avant l'arrivée de l'émanation dans le condensateur, un champ suffisamment intense pour produire la saturation les supprimera tous, et le gaz sortant sera redevenu isolant. Dans le cas contraire, il subsistera une conductibilité résiduelle notable, qui pourra même croître quand on s'éloignera du condensateur.

J'ai donc recherché d'abord si l'on pouvait, avec un

Fig. 7.



champ électrique, supprimer la conductibilité du gaz. Voici l'appareil qui m'a servi à cet effet (*fig.* 7). Dans l'axe d'un tube de laiton L de 19^{mm} de diamètre se trouvent placées à la suite l'une de l'autre deux électrodes de laiton identiques A et B : ce sont des tiges de 10^{cm} de longueur et de $0^{cm},55$ de diamètre séparées par un vide de 1^{cm}. Elles sont soutenues par des tiges minces d'acier passant dans des bouchons d'ébonite mastiqués sur le tube L. Elles sont donc isolées du tube L et peuvent être

reliées à l'électromètre. On peut charger le tube L à des potentiels croissants, au moyen d'une batterie d'accumulateurs T dont un pôle est au sol. On a, de la sorte, réalisé deux condensateurs cylindriques successifs, et si l'on envoie dans le tube L de A vers B le gaz conducteur qui a passé sur le phosphore, on pourra étudier sa conductibilité dans chacun de ces condensateurs. Si d'abord on relie à l'électromètre la première électrode A, on peut répéter les expériences que l'on a faites avec un seul condensateur cylindrique, et construire la courbe de saturation. Supposons maintenant que l'on relie à l'électromètre l'électrode B en chargeant le tube à un potentiel élevé (550 volts). Si l'on joint l'électrode A au tube L, aucun champ n'existe en A et le courant fourni par l'électrode B diffère à peine du courant de saturation précédent. Si au contraire on relie l'électrode A à un point de la batterie T de plus en plus éloigné du tube L (*voir* la figure), on créera en A une différence de potentiel progressivement croissante de 0 à 550 volts. Dans ces conditions on constate que le courant de saturation en B diminue progressivement jusqu'à zéro. Voici par exemple les nombres extraits d'une série d'expériences :

1° Le champ en A est nul; le temps nécessaire pour parcourir 100 divisions est 7,8 secondes;

2° Le champ en A est celui de 50 acc., le temps devient 27,4 secondes;

3° Le champ en A est celui de 218 acc., le temps devient infini.

Ainsi *on peut toujours créer en A un champ assez élevé pour arrêter tous les ions et rendre la conductibilité en B inappréciable*.

Il fallait encore rechercher si la conductibilité ainsi supprimée ne reparaît pas *progressivement* dans le gaz; il fallait donc répéter l'expérience précédente en séparant les deux électrodes A et B par un intervalle beaucoup

plus grand et en opérant avec diverses vitesses du courant gazeux. J'ai réalisé à cet effet les expériences suivantes :

Après son passage sur le phosphore le gaz traversait le condensateur de la figure 5 entre les armatures duquel pouvait être établie une différence de potentiel de plus de 500 volts, largement suffisante pour arrêter tous les ions. Il arrivait ensuite au fond d'un flacon à deux tubulures de 2^l environ de capacité, contenant une petite quantité d'acide sulfurique pur. Après avoir traversé tout le flacon, il se rendait dans l'appareil de la figure 7 dont les deux électrodes A et B étaient réunies entre elles et en relation avec l'électromètre. Le tube L était chargé à plus de 500 volts. L'écoulement du gaz était assez lent pour qu'il fallût de 12 à 15 minutes au gaz pour aller de l'un des condensateurs à l'autre. Dans ces conditions, si le premier condensateur n'est pas chargé, la conductibilité de l'air dans le second est très appréciable malgré la durée de la traversée du flacon. Il fallait par exemple 33,4 secondes pour parcourir 100 divisions de l'échelle électrométrique. Si l'on charge alors brusquement le premier condensateur, la conductibilité dans le second diminue progressivement jusqu'à zéro : au bout de 12,5 minutes, la même déviation de 100 divisions était obtenue en 160 secondes, au bout de 16,5 minutes en 200 secondes, et bientôt après en un temps pratiquement infini. Si l'on supprime alors le champ du premier condensateur, le courant mesuré au second revient progressivement à sa valeur initiale.

J'ai répété plus tard cette expérience avec des courants gazeux plus rapides (débit de 9^{cm^3} par seconde) et avec des condensateurs séparés seulement par un tube de laiton de 40^{cm} de long; il fallait au gaz de 25 à 30 secondes pour aller de l'un de ces condensateurs à l'autre. Chacun d'eux était constitué par une électrode isolée de 15^{cm} de

longueur placée dans l'axe d'un tube concentrique et précédée d'une toile métallique destinée à limiter son champ. Les résultats ont encore été les mêmes : les deux condensateurs étant chargés à des potentiels élevés, le courant au second est rigoureusement nul ; si, au contraire, le premier n'est pas chargé, le courant au second est très intense. Voici quelques nombres :

1° Premier condensateur non chargé. . . Second chargé négativement à 660 volts. .	100 div. à l'électromètre en 11,5 sec.
Premier chargé également à 660 volts. . .	450 sec.
2° Premier condensateur non chargé. . . Second chargé à 780 volts.	100 div. à l'électromètre en 8,4 sec.
Premier chargé à 780 volts.	plus de 600 sec. (temps pratiquement infini).

Il me semble donc nettement établi : 1° qu'on peut avec un champ suffisamment intense supprimer entièrement la conductibilité du gaz ; 2° que cette suppression est définitive et que la conductibilité ne reparaît pas plus loin par suite d'une production nouvelle de centres chargés.

Il faut donc renoncer à l'hypothèse que J. J. Thomson avait formulée pour expliquer les expériences de Barus, et admettre simplement l'existence dans l'émanation d'ions peu mobiles formés presque tous au moment même du passage de l'air sur le phosphore.

IV. — Mesure de la mobilité des ions.

Les ions produits dans l'oxydation du phosphore par un courant d'air sont, d'après les expériences précédentes, doués d'une inertie exceptionnelle. Il était important de faire une étude quantitative de cette inertie, c'est-à-dire de déterminer numériquement la mobilité des ions dans un champ électrique.

Les méthodes de mesure des mobilités. — Les méthodes qui ont été proposées pour mesurer les mobilités des diverses espèces d'ions sont fort nombreuses. Je renverrai, pour leur étude détaillée, aux exposés déjà cités du professeur J. J. Thomson et de M. Langevin. Malheureusement, beaucoup d'entre elles ne sont applicables qu'à des cas tout à fait spéciaux : telles sont la méthode du courant alternatif (Rutherford) pour le cas de l'effet photo-électrique, ou la méthode du manomètre (Chattock) pour le cas de l'aigrette. De celles qui sont plus générales, beaucoup manquent de précision et ne donnent que des ordres de grandeur. Deux seulement paraissent mériter quelque confiance : ce sont, dans l'ordre chronologique, celle des courants gazeux (Mac Clelland et Zeleny), et celle d'inversion du champ (Langevin).

La seconde [1] surtout est à l'abri de toute objection et paraît susceptible d'une grande exactitude. Supposons que dans un condensateur plan à anneau de garde on produise, par un moyen quelconque, une ionisation répartie d'une manière arbitraire, mais toujours identique à elle-même. Si l'on établit une différence de potentiel entre les deux lames, les ions des deux signes se mettront en marche vers elles, et l'électromètre relié à la lame négative par exemple recueillera des charges positives progressivement croissantes. A un instant connu après l'établissement du champ, on le renverse brusquement; la charge positive cesse alors de croître, et, si l'on renverse le champ à des instants de plus en plus éloignés du moment de son établissement, la charge positive recueillie au total dans les expériences successives augmente d'abord suivant une loi régulière, et à un certain moment subit une discontinuité brusque : ce moment est évidemment celui où tous les ions positifs présents dans le gaz

---

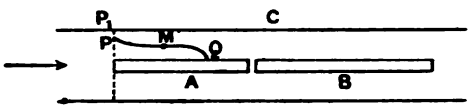
[1] LANGEVIN, *Thèse de doctorat*, 1902.

avant l'établissement du champ ont juste été recueillis par le plateau négatif. La courbe représentant les quantités d'électricité recueillies en fonction du temps offrira donc un point anguleux d'abscisse bien déterminée. La connaissance de cette abscisse et de la distance des lames permet facilement de calculer la mobilité des ions correspondants. Cette méthode est à peu près indépendante de la répartition du champ dans l'intervalle des lames et c'est là un avantage sérieux. Malheureusement elle suppose l'emploi d'une masse de gaz immobile et ne paraît pas facilement transformable en une méthode de courant gazeux, presque nécessaire dans le cas du phosphore.

La méthode dite des courants gazeux, imaginée par Mac Clelland et perfectionnée par Zeleny, se prête au contraire à une adaptation au cas du phosphore.

Théorie de la méthode des courants gazeux. — Dans l'axe d'un tube métallique C, on place deux électrodes cylindriques A et B, isolées, de même diamètre, et séparées par un intervalle très petit. On suppose que le tube C (*fig.* 8) est traversé dans le sens de la flèche par

Fig. 8.



un courant gazeux régulier, qui a été *ionisé uniformément* avant son entrée dans le tube. Nous prendrons comme coordonnées d'un point situé à l'intérieur du tube C : 1° sa distance x au commencement de l'électrode A, comptée parallèlement à l'axe du tube; 2° sa distance r à l'axe du tube. Soient a et b les rayons de l'électrode A et du tube C; ces deux conducteurs constituent un condensateur cylindrique, et nous admettrons qu'il existe entre eux une différence de potential V, variable à volonté, et que le tube C est chargé positivement. Un

ion positif de mobilité k, placé en un point M du gaz, sera soumis à deux actions différentes : 1° l'action d'entraînement du gaz, dont la vitesse est supposée en tout point parallèle à l'axe du tube, et dont la valeur en M sera représentée par u; 2° l'action du champ électrique transversal, dont l'expression est

$$X = \frac{V}{L\frac{b}{a}} \frac{1}{r}$$

si l'on admet que la présence des ions dans le gaz ne modifie pas la distribution du champ électrique. L'équation différentielle de sa trajectoire sera donc

$$\frac{dx}{dr} = -\frac{u}{kX} = -\frac{ur}{Vk} L\frac{b}{a}.$$

Son intégrale est

$$x = \frac{L\frac{b}{a}}{Vk} \int_a^r ur\, dr,$$

en désignant par x l'abscisse de l'ion au moment où il atteindra en Q l'électrode A, s'il est parti d'un point P situé à une distance r de l'axe. En particulier, si l'ion est parti du point P_1 dont la distance à l'axe est b, il atteindra l'électrode centrale en un point dont l'abscisse x_1 est donnée par la formule

$$x_1 = \frac{L\frac{b}{a}}{Vk} \int_a^b ur\, dr.$$

De même, un ion parti d'une distance convenable r_0 de l'axe aboutira juste à l'extrémité de l'électrode A (de longueur l), et l'on aura entre r_0 et l la relation

$$l = \frac{L\frac{b}{a}}{Vk} \int_a^{r_0} ur\, dr.$$

Les intégrales qui figurent dans les formules précédentes sont susceptibles d'une interprétation très simple. Représentons, en effet, par U le débit du gaz qui passe à travers le cylindre de rayon r, par U_0 et U_1 les valeurs de U pour $r = r_0$ et pour $r = b$ (U_1 est le débit total du gaz à travers le tube C). On aura évidemment

$$U = 2\pi \int_a^r ur\,dr, \qquad U_1 = 2\pi \int_a^b ur\,dr, \qquad U_0 = 2\pi \int_a^{r_0} ur\,dr,$$

et les formules précédentes pourront s'écrire

$$x = \frac{UL\frac{b}{a}}{2\pi k V},$$

$$(1) \qquad x_1 = \frac{U_1 L\frac{b}{a}}{2\pi k V},$$

$$(2) \qquad l = \frac{U_0 L\frac{b}{a}}{2\pi k V}.$$

Représentons par i le courant recueilli par l'électrode A et par I le courant maximum que l'on pourrait extraire du gaz avec un champ suffisamment intense. Si p_0 désigne la densité supposée uniforme des charges positives au moment de l'entrée du gaz dans le champ de l'électrode A, on aura évidemment

$$(3) \qquad i = p_0 U_0, \qquad I = p_0 U_1.$$

Pour utiliser ces résultats, on peut employer divers moyens.

1° *Procédé de Mac Clelland.* — Mac Clelland [1] a appliqué le premier la méthode à l'étude des gaz de la flamme, en lui donnant la forme suivante, que j'ai aussi appliquée en premier lieu à l'étude du phosphore, mais

[1] Mac Clelland, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 5e série, 1898, p. 29.

en la modifiant légèrement. Supposons que le tube C soit porté à un potentiel très élevé et que l'électrode B, reliée à l'électromètre, soit primitivement au potentiel zéro. L'électrode A est d'abord reliée au tube C, puis on établit entre elle et le tube C une différence de potentiel progressivement croissante V. L'électrode B recueille tous les ions qui ont échappé à l'électrode A; le courant qu'elle reçoit est d'abord maximum et égal à I, puis il diminue en prenant une valeur i' égale à chaque instant à $I - i$. On a donc, d'après (2) et (3),

$$\frac{i'}{I} = 1 - \frac{i}{I} = 1 - \frac{U_0}{U_1} = 1 - \frac{2\pi kl}{U_1 L \frac{b}{a}} V.$$

Ainsi, il doit exister entre le courant i' recueilli en B et la différence de potentiel V existant en A une relation linéaire représentée graphiquement par une droite. Si l'on détermine l'intersection de cette droite avec l'axe des potentiels, on obtiendra le potentiel critique V_1 qu'il faudrait établir entre le tube C et l'électrode A pour que l'électrode B cesse juste de recevoir une charge. La relation précédente donnera alors $i' = 0$, et, par suite,

$$(4) \qquad k = \frac{U_1}{2\pi l V_1} L \frac{b}{a}.$$

Cette relation permettra de calculer la mobilité k si l'on connaît, en outre, le débit U_1 à travers le tube et les dimensions géométriques de l'appareil. On peut remarquer que l'on ne fait intervenir, pour l'établir, aucune hypothèse sur la répartition des vitesses du gaz aux différents points du tube C, pourvu que ces vitesses soient partout parallèles à l'axe du tube [1].

[1] En réalité, Mac Clelland charge les électrodes A et B et relie le tube C au sol. Il étudie donc la déperdition de l'électromètre au lieu de sa charge, et se contente, de plus, de chercher deux points de la droite ci-dessus.

Diverses causes perturbatrices interviennent pour enlever aux mesures de leur précision, au moins dans les mesures absolues. L'arrivée du gaz sur l'électrode A peut y produire des tourbillons qui altèrent la marche simple des ions prévue par la théorie; la présence des tiges latérales destinées à soutenir les électrodes A et B (comme dans la figure 7) modifiera un peu la forme du champ et apportera une perturbation analogue; les ions commencent à subir l'action du champ avant leur arrivée au niveau de l'électrode A, et le champ présente aussi une région troublée dans le passage de l'électrode A à l'électrode B. On verra pourtant que l'expérience serre d'assez près la théorie pour justifier l'emploi de la formule (4) pour le calcul des mobilités.

2° *Procédé de Zeleny.*— Zeleny [1], qui a appliqué la méthode au cas de l'ionisation par les rayons de Röntgen, l'a perfectionnée sensiblement : les électrodes A et B sont portées par une tige d'ébonite qui les prolonge exactement, ce qui élimine les deux premières perturbations précédentes. L'ionisation a lieu dans une tranche mince perpendiculaire à l'axe du tube et placée au niveau du commencement de l'électrode A. De plus, au lieu d'établir des champs différents en A et B, les électrodes A et B restent à des potentiels très voisins (et voisins du potentiel zéro), ce qui élimine encore la perturbation du champ lors du passage du gaz de l'électrode A à l'électrode B. L'électrode A est reliée en permanence au sol, l'électrode B à l'électromètre. Le tube C est chargé à des potentiels V progressivement croissants, et l'on étudie comment varie le courant i' recueilli en B.

Soient l et l' les longueurs des électrodes A et B. Supposons d'abord que x_1 soit supérieur à $l + l'$, c'est-à-dire que les ions partis du bord du tube n'arrivent à la dis-

[1] J. Zeleny, *Phil. Trans.*, t. CXCV, série A, 1901, p. 193.

tance a de l'axe qu'au delà de la deuxième électrode. Appelons encore i, i' et I respectivement le courant recueilli par l'électrode A, le courant recueilli par l'électrode B, et le courant maximum que l'on pourrait extraire du gaz avec un champ très intense. Les formules (3) ci-dessus restent exactes, et, par suite, on a

$$\frac{i}{\mathrm{I}} = \frac{\mathrm{U}_0}{\mathrm{U}_1}.$$

D'autre part, d'après les formules (1) et (2), on peut écrire

$$\frac{l}{x_1} = \frac{\mathrm{U}_0}{\mathrm{U}_1}.$$

Donc

$$\frac{l}{x_1} = \frac{i}{\mathrm{I}}.$$

En d'autres termes, le courant recueilli par une portion d'électrode de longueur l est proportionnel à la longueur de cette électrode. En particulier, on a aussi

$$\frac{i'}{\mathrm{I}} = \frac{l'}{x_1}.$$

D'où

$$\frac{i'}{\mathrm{I}} = \frac{2\pi k l'}{\mathrm{U}_1 \mathrm{L} \frac{b}{a}} \mathrm{V}. \tag{5}$$

Ainsi i' est d'abord proportionnel à V. La courbe qui représente les courants recueillis à la deuxième électrode en fonction du potentiel V du tube est une droite ascendante passant par l'origine. Ceci n'est vrai, d'après (1), qu'autant que V reste inférieur à une certaine limite

$$\mathrm{V}_m = \frac{\mathrm{U}_1 \mathrm{L} \frac{b}{a}}{2\pi k(l + l')};$$

à cette condition, x_1 reste supérieur à $l + l'$. A partir du

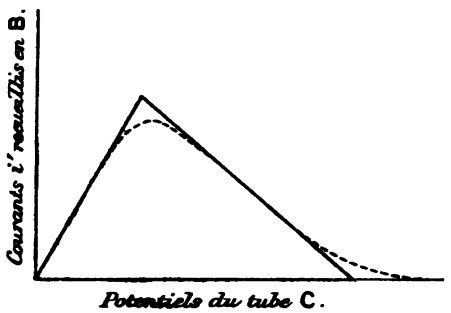
moment où V dépasse V_m, l'extrémité de l'électrode B ne recueille plus aucun ion, et l'on a comme précédemment, pour calculer le courant i', les formules

$$i' = I - i,$$

$$(6) \qquad \frac{i'}{I} = 1 - \frac{i}{I} = 1 - \frac{2\pi k l}{U_1 L \frac{b}{a}} V;$$

cette dernière est l'équation d'une droite descendante coupant l'axe des potentiels au point $V = V_1$. La courbe théorique complète donnant les variations du courant i' recueilli en B avec le potentiel du tube C est donc celle de la figure 9. Sa seconde intersection avec l'axe des

Fig. 9.



abscisses permettra encore de calculer la mobilité k par la formule (4). La figure a été tracée dans l'hypothèse où la longueur l' de la deuxième électrode est plus grande que la longueur l de la première. L'expérience confirme le résultat précédent, et la courbe réelle, qui se rapproche beaucoup de la courbe théorique, a été figurée en pointillé sur la figure précédente.

3° *Méthode de zéro.* — On peut aisément transformer la méthode précédente en méthode de zéro, ce qui étend beaucoup le champ de ses applications. Chargeons, comme dans le procédé de Zeleny, le tube C à des poten-

tiels progressivement croissants, et rappelons comment varient les courants i et i' recueillis par les électrodes A et B dont le potentiel primitif est toujours zéro.

1° Si $l' < l$, il résulte des formules (5) et (6) que l'on a toujours $i' < i$;

2° Si $l = l'$, on aura $i = i' =$ const., tant que $V < V_m$; pour les valeurs de V supérieures à V_m, i' décroîtra progressivement de i à zéro;

3° Si $l' > l$, on aura $i' > i$ (i et i' constants), tant que $V < V_m$; quand V dépassera V_m, i' décroîtra, atteindra i pour une certaine valeur du potentiel, puis deviendra inférieur à i. L'égalité des courants sera atteinte pour $x_1 = 2l$.

Si donc on se place dans ce dernier cas, l'électrode B recueillera des courants d'abord supérieurs à ceux que recueille l'électrode A, puis égaux, puis inférieurs, et l'équilibre sera atteint pour une valeur du potentiel du tube C relié à la mobilité par une relation facile à établir. Supposons, en effet, que l'on ait relié les deux électrodes A et B aux deux paires de quadrants d'un électromètre (dont l'aiguille est chargée), et qu'on les isole simultanément. Admettons d'abord que les deux systèmes isolés aient la même capacité. Alors leurs potentiels varieront comme les charges qu'ils reçoivent, et l'électromètre déviera dans un sens ou dans l'autre suivant que l'une des électrodes recueillera un courant plus ou moins intense que l'autre. La constatation de l'équilibre de l'électromètre pour une certaine valeur V_2 du potentiel permettra de conclure à l'égalité $i = i'$, et l'on aura par suite, d'après (6),

$$k = \frac{U_1}{4\pi l V_2} L \frac{b}{a}. \tag{7}$$

Si les capacités C_1 et C_2 des deux systèmes isolés ne sont pas égales, la constatation de l'équilibre permet de conclure à l'égalité des accroissements de potentiel des

deux systèmes, et l'on aura, par suite,

$$\frac{i}{C_1} = \frac{i'}{C_2}.$$

La formule (6) donne alors

$$\frac{i}{I}\frac{C_2}{C_1} = 1 - \frac{i}{I},$$

d'où

$$k = \frac{U_1}{2\pi l V_2} L \frac{b}{a} \frac{C_1}{C_1 + C_2}. \tag{8}$$

Cette méthode nouvelle jouit, par rapport à celle de Zeleny, d'un avantage précieux : elle réalise la mesure par une seule expérience. Elle trouvera son application la plus importante plus loin (section VIII) à propos des gaz récemment préparés par voie chimique.

Discussion de la méthode. — Le procédé de Zeleny et aussi la méthode de zéro qui en dérive sont sujets à plusieurs causes d'erreurs.

1° Le calcul suppose l'ionisation uniforme dans toute la section du tube au moment de l'arrivée du gaz au niveau de l'électrode A. Dans les expériences de Zeleny, la tranche ionisée peut l'être uniformément, mais l'inégalité des vitesses des divers points du gaz peut changer la répartition dans la section. A ce point de vue, les expériences faites avec le phosphore, par exemple, seront plus rigoureuses, le gaz étant alors ionisé avant son entrée dans le tube.

2° Les ions se diffusent en partie vers les parois et vers les portions du gaz les plus éloignées; il en résulte que, quand la théorie fait prévoir en B un courant nul, quelques ions peuvent cependant atteindre la seconde électrode et y fournir un courant appréciable. De là provient l'arrondissement des angles de la courbe expérimentale, et la nécessité d'extrapoler les résultats des mesures, en pro-

longeant la portion rectiligne de la courbe jusqu'à sa rencontre avec l'axe des abscisses.

3° Dans toute la partie du gaz où les ions des deux signes sont en présence, la recombinaison peut en faire disparaître une portion et diminuer ainsi le courant recueilli en B, ce qui peut conduire à une valeur trop grande pour la valeur du potentiel critique V_1 ou V_2.

4° On a négligé dans le calcul la modification du champ due à la présence des charges libres dans le gaz. Cette modification a pour effet de diminuer le champ au voisinage de l'électrode A par accumulation de charges négatives libres, et de retarder, par suite, l'arrivée des ions sur l'électrode. Elle conduit encore à admettre, pour le potentiel critique V_1 ou V_2, une valeur trop grande, et, par suite, pour la mobilité k, une valeur trop faible. Les trois dernières causes d'erreur sont toutes atténuées dans la plus large mesure possible si l'on emploie le débit maximum de gaz [1]. Cela est évident pour la première, la diffusion ayant d'autant moins de temps pour se produire que le gaz séjourne moins longtemps dans le tube. Pour examiner les autres, appelons Q_0 la quantité totale d'électricité de chaque signe présente initialement dans le gaz par unité de longueur du tube C, Q la quantité que l'on recueille par centimètre de l'électrode centrale quand la densité électrique par unité de longueur de cette électrode est σ; on a naturellement $Q < Q_0$ à cause de la recombinaison, et nous démontrerons plus tard (section VII) que l'on a très sensiblement

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon Q_0} L\left(1 + \varepsilon \frac{Q_0}{\sigma}\right),$$

en représentant par ε un nombre de l'ordre de l'unité. Pour que l'effet de la recombinaison soit faible, il faut que Q diffère peu de Q_0, ou bien, d'après le développe-

[1] LANGEVIN, *Cours du Collège de France*, janvier 1904.

ment en série du logarithme

$$\frac{Q}{Q_0} = 1 - \frac{\varepsilon Q_0}{2\sigma} + \ldots,$$

que $\frac{Q_0}{\sigma}$ soit petit. Or, l'effet de la modification du champ sera petit dans les mêmes conditions. Le champ sera, en effet, d'autant moins modifié par la présence des ions que les charges libérées dans le gaz seront moins importantes par rapport à celles qui sont appelées sur les électrodes pour la création du champ. Nous sommes donc ramenés à chercher les conditions dans lesquelles le rapport $\frac{Q_0}{\sigma}$ sera faible. Or, si s désigne la section annulaire du condensateur, on a évidemment

$$Q_0 = \frac{Is}{U_1}, \qquad \sigma = \frac{V}{2L\frac{b}{a}},$$

et, par suite,

$$\frac{Q_0}{\sigma} = \frac{2IsL\frac{b}{a}}{U_1 V}.$$

De plus, si le potentiel V est voisin du potentiel critique V_1 (ou V_2), ce qui est le cas important au point de vue expérimental, on aura, d'après (4),

$$\frac{L\frac{b}{a}}{V_1} = \frac{2\pi kl}{U_1},$$

d'où

$$\frac{Q_0}{\sigma} = \frac{4\pi kIls}{U_1^2}.$$

On voit donc bien que les causes d'erreurs seront d'autant plus atténuées que le débit U_1 du gaz sera plus grand. Zeleny a trouvé, en effet, que la mobilité calculée augmentait quand le débit allait en croissant. Il a construit une courbe (sensiblement rectiligne) donnant la mobilité en

fonction du temps de séjour du gaz dans le tube, et en la prolongeant jusqu'au temps zéro, en a déduit la mobilité vraie. C'est là une correction importante, le rapport $\frac{Q_0}{\sigma}$ ayant atteint, dans les expériences de Zeleny, des valeurs voisines de $\frac{1}{2}$.

La dernière formule obtenue nous montre que cette correction sera d'autant moins nécessaire, et, par suite, les résultats d'autant plus certains que I et k seront plus petits. Pour avoir de petites valeurs de I, il faut employer une ionisation peu intense, et, par suite, un électromètre sensible. On ne dispose pas, pour l'étude d'un phénomène donné, de la valeur de la mobilité k. Mais on voit que la méthode s'applique d'autant mieux à la mesure de la mobilité que celle-ci est plus faible. Dans le cas du phosphore, les mobilités expérimentales sont de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de millimètre dans un champ de 1 volt par centimètre (*voir* plus loin). Elles sont donc au moins mille fois plus petites que dans le cas des rayons de Röntgen. Si donc le rapport $\frac{Q_0}{\sigma}$ est dans le dernier cas de $\frac{1}{2}$, il sera, toutes choses égales d'ailleurs, voisin de $\frac{1}{2000}$ dans le cas du phosphore, et les corrections signalées plus haut deviendront négligeables.

La conclusion de cette discussion est la suivante : en adoptant le dispositif de Zeleny ou la méthode de zéro, la méthode des courants gazeux présente son maximum d'exactitude dans le cas des ions à très faible mobilité comme ceux du phosphore. Elle permettra sans doute d'obtenir dans ce cas des résultats comparables comme précision à ceux de la méthode d'inversion du champ.

Je vais maintenant exposer les expériences faites sur le phosphore : 1° par le procédé dérivé de celui de Mac Clelland, 2° par la nouvelle méthode de zéro.

Disposition générale des appareils de mesures électriques. — Voici d'abord quelques détails sur les tubes

du type de celui de la figure 7. On coupe les électrodes A et B dans une même tige de laiton. On les perce de deux trous que l'on taraude, et dans lesquels pourront venir se fixer deux tiges d'acier mince filetées, qui servent à les soutenir et à les mettre en communication avec l'extérieur. Les deux bouchons d'ébonite qui supportent ces tiges sont eux-mêmes percés de trous taraudés et sont mastiqués sur le tube après le montage. Suivant les indications de Mac Clelland, on leur donne la forme indiquée sur la figure. Quelquefois on les entourait, en outre, d'un anneau métallique relié au sol et séparé du tube par un anneau d'ébonite mince, ce qui facilite l'isolement. L'ébonite conduisant surtout par sa surface, il est facile d'obtenir, par l'un de ces procédés, des isolements excellents, même avec des courants gazeux humides ou chargés de poussières conductrices. Par exemple, l'électromètre donnant une déviation de 500 divisions par volt, on peut, avec une charge de plus de 800 volts sur le tube C, maintenir, pendant des séries d'expériences de plusieurs heures, des isolements pratiquement parfaits.

L'électromètre qui m'a servi pour toutes les expériences de mesure est un électromètre à quadrants du type Curie à amortissement magnétique. L'aiguille d'aluminium très mince de cet électromètre est soutenue par un fil d'argent recuit de $0^{mm},02$ de diamètre et de $0^{m},70$ de long; le miroir concave que porte l'aiguille a un rayon de 2^{m}. L'amortissement est rapide, le zéro stable, l'isolement à l'ébonite excellent, et le réglage peut être rendu absolument rigoureux. L'aiguille était chargée à des potentiels dont le plus grand a été de 120 volts; pour tous ces potentiels, l'aiguille restait au zéro au moment de la charge. Sur l'échelle placée à 2^{m} on avait une déviation de 450 à 500 divisions quand on portait l'une des paires de quadrants à 1 volt, l'autre étant reliée à la cage. Cette sensibilité a été largement suffisante dans la

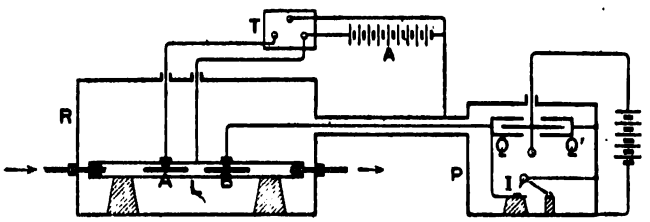
plupart des expériences; on a même été obligé de la réduire dans certains cas.

Quand on veut étudier les variations de potentiel d'une seule électrode (première méthode), on se sert de l'électromètre de la manière indiquée page 33, c'est-à-dire en laissant l'une des paires de quadrants Q′ en communication permanente avec la cage et en reliant l'autre paire Q à l'électrode étudiée B. La paire de quadrants Q est elle aussi reliée primitivement à la cage. On l'isole au moment voulu, au moyen de l'*interrupteur* I (*fig.* 10). Il est essentiel, si l'on veut éviter les perturbations électrostatiques au moment de la rupture, de faire celle-ci entre deux morceaux du même métal, de surface aussi petite que possible, se séparant l'un de l'autre normalement et par suite sans frottement. Il faut aussi que la rupture se fasse à l'intérieur d'un écran électrostatique. A cet effet, la paire de quadrants Q est reliée par un fil à une petite plaque d'acier isolée à la paraffine. Sur cette plaque, appuie la pointe d'une aiguille soutenue par un levier que l'on peut actionner à distance au moyen d'une ficelle et d'un poids; l'aiguille est reliée à la cage de l'électromètre, et par suite il en est de même de la paire de quadrants Q. Si l'on vient à agir sur le poids qui actionne le levier, ce que l'observateur peut faire de sa place, l'aiguille se sépare normalement du plan d'acier sur lequel elle repose, et l'on arrive aisément à opérer cette séparation sans que la paire de quadrants Q ainsi isolée prenne la moindre charge, et par suite sans que l'électromètre dévie. Si l'on emploie la méthode de zéro pour mesurer les mobilités, il est nécessaire de modifier l'interrupteur de manière à pouvoir isoler simultanément les deux paires de quadrants. Celles-ci, qui sont dans ce cas reliées respectivement aux électrodes A et B, sont de plus en relation avec deux petits plateaux d'acier isolés à la paraffine et distants l'un de l'autre de 5^{mm} environ. Sur ces deux plateaux, reposent

deux aiguilles d'acier soutenues par le même levier relié au sol, que l'on peut encore soulever à distance, soit au moyen d'un fil, soit, ce qui vaut mieux, par l'intermédiaire d'un électro-aimant qui attire une armature de fer solidaire du levier. On obtient encore dans ce cas de très bonnes interruptions.

L'interrupteur est placé à côté de l'électromètre sur un solide socle en bois. L'ensemble est enfermé dans une boîte en bois P doublée d'étain, pourvue des ouvertures nécessaires, et formant écran électrostatique. Le tube à mobilités (ou l'appareil électrique de mesure quel qu'il soit) est placé sur des supports de paraffine dans une grande caisse de bois R (*fig.* 10) doublée de zinc et reliée

Fig. 10.



à la cage à l'électromètre. Des ouvertures convenables permettent d'établir les connexions entre le tube d'une part, les appareils producteurs du courant gazeux, les accumulateurs de charge, et l'électromètre de l'autre. Ces dernières connexions sont établies par l'intermédiaire de fils protégés par des écrans reliés au sol; à cet effet des fils de cuivre fins sont soutenus et tendus par des bouchons de paraffine dans l'axe de tubes de verre larges recouverts de papier d'étain; ils fournissent commodément des communications électrostatiquement protégées et de capacité assez faible.

Une batterie de 442 petits accumulateurs A est reliée à

un tableau de distribution T à godets de mercure, grâce auquel on peut réaliser en quelques instants toutes les connexions électriques nécessaires. La figure indique la disposition générale des appareils électriques dans une mesure de mobilité faite par le premier dispositif.

Marche des expériences et résultats fournis par la première méthode. — Pour faire une série d'expériences, on relie l'électrode B du tube à mobilités à l'électromètre, on charge le tube C à un potentiel élevé et on relie pour commencer l'électrode A au tube, de manière à supprimer tout champ en A. L'appareil à écoulement est alors mis en marche, et l'on attend un certain temps pour que le régime permanent ait le temps de s'établir. Pendant tout ce temps le courant gazeux passe, à la sortie de l'appareil, dans le compteur de vitesse (p. 27) et l'on vérifie la constance du courant.

On commence ensuite les lectures à l'électromètre en mesurant les temps nécessaires pour aller de la division 150 à la division 250. Chaque lecture est répétée plusieurs fois, et est alternée avec la vérification de la constance du courant d'air. Au besoin on modifie légèrement de temps en temps la vitesse d'écoulement. Ayant obtenu plusieurs lectures successives concordantes (dont on prendra la moyenne), on établit un champ faible en A et l'on recommence la lecture des courants en B. On continue à faire croître le champ en A et l'on obtient une série de courants de plus en plus faibles en B. Quand le champ est devenu suffisant en A pour que le courant soit nul en B, la série est terminée. On peut alors, ou bien diminuer progressivement le champ en A et vérifier que les nouvelles lectures concordent avec les précédentes, ou bien renverser le sens du champ dans le tube, en reliant celui-ci à l'autre pôle de la batterie A; les mesures se rapportent alors aux ions de l'autre signe. On peut enfin faire varier la vitesse du courant gazeux, en réglant autre-

ment l'écoulement d'eau, et recommencer toutes les mesures avec cette nouvelle vitesse.

A titre d'exemple, je cite les trois séries suivantes de nombres, obtenues, les deux premières le même jour avec des vitesses d'écoulement légèrement différentes, la troisième à plusieurs jours d'intervalle avec un autre tube à mobilités et avec une vitesse du courant gazeux un peu plus petite; les deux premières se rapportent de plus aux ions négatifs, la troisième aux ions positifs.

	Nombre d'accumulateurs en A.	Courants de saturation en B en unités arbitraires.
I.	0	1282
	25	758
	50	365
	78	188
	106	90
	218	0

Le débit d'air dans cette expérience était environ de 5^l en 25 minutes.

II.	0	1163
	25	633
	50	265
	78	138
	106	61
	218	0

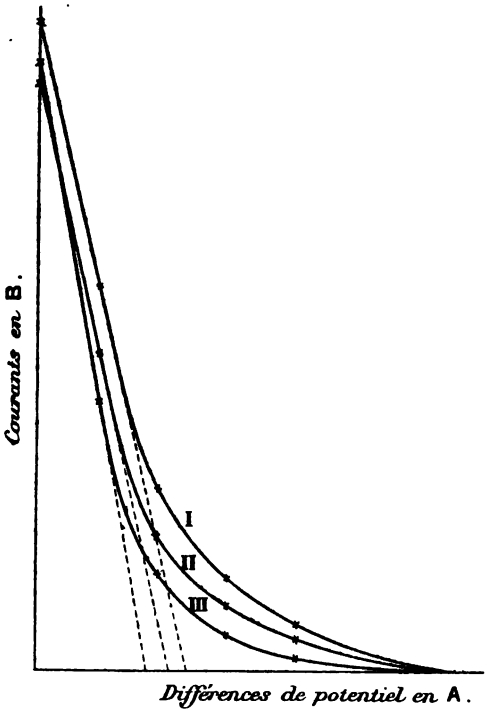
Le débit d'air est de 3^l en 17,5 minutes.

III.	0	1185
	25	540
	50	181
	78	61
	106	23
	274	0

Le débit d'air est de 6^l en 41,5 minutes.

Les courbes représentent les nombres précédents; l'échelle des ordonnées n'est naturellement pas tout à fait la même pour les deux premières et pour la troisième, mais les trois courbes, ainsi que toutes les autres,

Fig. 11.



ont exactement la même allure. Les courants en B commencent par décroître suivant une loi sensiblement linéaire, puis leur loi de décroissance devient moins rapide et ils ne deviennent nuls que pour des champs en A relativement intenses.

Cette forme des courbes est au début conforme à la théorie, et justifie l'emploi de la formule (4) pour le calcul des mobilités. L'écart entre les courbes et leur

tangente à l'origine pour des potentiels élevés se présente ici comme dans les expériences de Zeleny et est due aux différentes causes perturbatrices que nous avons signalées. Calculons par exemple la mobilité fournie par la courbe I ci-dessus. Cette courbe nous donne $V_1 = 130$ volts environ. Pour le tube actuel on a $a = 0^{cm},27$, $b = 0^{cm},95$, $l = 10^{cm}$, et dans l'expérience citée le débit U_1 était de $3^{cm},3$. La formule (4) donne donc

$$k = \frac{3,3}{2\pi \times 10 \times 140} \, L \, \frac{0,95}{0,27} = 0^{cm},00050.$$

Le même calcul appliqué aux courbes II et III donne les valeurs $0^{cm},00055$ et $0^{cm},00034$. Le dernier nombre se rapporte aux ions positifs; comme il a été obtenu avec un tube différent, je donne ici les constantes de ce tube : $a = 0^{cm},5$; $b = 1^{cm},4$; $l = 12^{cm}$.

Ainsi les mobilités des deux espèces d'ions sont extrêmement faibles : les nombres précédents sont voisins de $\frac{1}{200}$ de millimètre pour les deux premiers et de $\frac{1}{300}$ de millimètre pour le dernier. Ils sont donc de deux à trois mille fois plus faibles que les nombres analogues que l'on trouve pour les ions des rayons de Röntgen, et qui sont : $1^{cm},4$ pour les ions positifs, et $1^{cm},7$ pour les ions négatifs d'après Langevin.

Il était important de rechercher si, comme pour les ions ordinaires, il existait une dissymétrie entre les deux espèces d'ions, et si les ions négatifs étaient, ici encore, plus mobiles que les autres. Des expériences croisées où l'on faisait alterner le signe de la charge du tube à mobilités ont toujours donné des résultats négatifs; à l'ordre de précision près des expériences, les mobilités des ions des deux signes produits avec une même vitesse du courant gazeux, sont les mêmes. Au contraire, la mobilité semble dépendre de la vitesse du courant gazeux qui oxyde le phosphore et aussi de l'état d'oxydation du phosphore au

moment où l'on fait l'expérience. Par exemple, dans les expériences citées plus haut, la mobilité était un peu plus faible pour un débit de $2^{cm^3},4$ que pour un débit de $3^{cm^3},3$. Si l'on change le tube à phosphore ou si l'on opère avec le même tube plusieurs jours après, les mobilités subissent elles-mêmes des modifications assez importantes. La méthode précédente ne permet pourtant que difficilement de faire une étude nette de ces variations, à cause du temps que demande chaque essai et des modifications lentes mais continues que subit le phosphore dans l'espace de quelques heures. La méthode de zéro, dont le principe a été indiqué plus haut, permet tout au moins d'aborder la question.

Application de la méthode de zéro. — La marche des expériences par cette méthode est la suivante : les électrodes A et B ayant été réunies aux deux paires de quadrants de l'électromètre, et l'interrupteur simple I de la figure 10 remplacé par l'interrupteur double décrit plus haut, on met en marche le courant gazeux et l'on règle sa vitesse. On charge alors le tube C à des potentiels croissants et l'on cherche dans quel sens l'électromètre dévie. On peut construire une courbe en portant en abscisses les potentiels et en ordonnées les vitesses de déviation de l'électromètre. Celles-ci seront comptées positivement ou négativement suivant que l'électromètre déviera dans un sens ou dans l'autre. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donnera le potentiel V_2 pour lequel l'équilibre de l'électromètre serait obtenu, et l'on pourra vérifier à posteriori que l'équilibre existe bien pour ce potentiel. Le calcul de la mobilité se fera alors par la formule (8). On recommencera ensuite les essais avec une vitesse plus grande du courant gazeux, etc. On obtient ainsi graphiquement la suite des voltages d'équilibre correspondant aux diverses vitesses, et l'on peut en déduire les mobilités toujours par la même for-

mule. Quand l'expérience a été bien préparée, la suite des opérations peut se faire en un temps assez court. Voici, choisie au hasard, une série de nombres obtenus de cette manière avec un tube à phosphore large de 3^{cm} et ne renfermant que deux bâtonnets de phosphore de 10^{cm} chacun. Les nombres se rapportent aux ions négatifs.

Vitesses d'écoulement en nombres de tours de la machine à diviser (10 tours valent à peu près 3^{cm^3}).	Voltages d'équilibre V_2 en unités arbitraires (valant environ 1,2 volts).	Mobilités calculées en valeur absolue par la formule (7).
5,2	73,4	29×10^{-5} cm.
7,2	93,7	31
9,8	100	35
12,9	89,5	58
15,6	72	88
19	59	130
22,3	41	220
25,7	34	307
30,2	50	246

Pratiquement, la capacité d'une paire de quadrants et de la canalisation protégée qui la réunit à l'une des électrodes du tube C, est beaucoup plus grande que celle de l'électrode elle-même. Par exemple, dans l'un des tubes à mobilités les plus fréquemment employés on avait $l = 5^{cm},2$, $l' = 10^{cm},1$, $a = 0^{cm},50$, $b = 1^{cm},43$; les capacités des deux électrodes étaient donc à peu près de 2,5 et 5 unités électrostatiques. Or la capacité d'une paire de quadrants et de la canalisation correspondante est de l'ordre de 200^{cm} (une mesure m'a donné 194^{cm}), et il est facile de disposer les deux canalisations d'une manière suffisamment symétrique pour avoir des deux côtés la même capacité sensiblement. Dès lors les deux nombres C_1 et C_2 de la formule (8) peuvent être consi-

dérés comme égaux, à l'ordre de précision des expériences, et l'on peut employer pour le calcul la formule simplifiée (7). C'est ce qui a été fait dans l'exemple précédent. Dans cet exemple les mobilités ont oscillé entre $\frac{1}{300}$ et $\frac{1}{30}$ de millimètre par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre. Elles restent toujours comprises dans ces limites. Mais elles peuvent, au lieu de croître assez régulièrement avec la vitesse du gaz oxydant, comme ici, subir des variations plus ou moins compliquées et dans le détail desquelles il serait prématuré d'entrer. La différence qui pourrait exister entre les deux espèces d'ions est dans tous les cas restée insaisissable. Remarquons encore que si l'on se borne à faire des mesures *relatives* de mobilités, il suffira, dans une série donnée, de faire d'après la formule (7) les quotients des vitesses du gaz par les potentiels d'équilibre, pour avoir des nombres proportionnels aux mobilités. Dans l'exemple ci-dessus, les nombres de la 3e colonne sont proportionnels aux quotients de ceux de la première par ceux de la seconde.

En résumé il paraît nettement établi par les expériences précédentes que *la mobilité des ions dans l'émanation du phosphore est en moyenne mille fois plus faible que la mobilité des ions ordinaires.* L'agglomération qui constitue les ions actuels est donc incomparablement plus grosse que celle qui forme les ions ordinaires, et la grande inertie que nous avions pu prévoir pour les ions de l'émanation se trouve ainsi expliquée et précisée.

On peut se demander pourquoi, alors que les ions ordinaires paraissent avoir une mobilité invariable quand la pression et la température ne changent pas, ceux du phosphore ont une mobilité dépendant beaucoup des conditions de l'oxydation. Si l'on admet provisoirement la conception que nous arriverons à nous faire plus tard de la constitution de ces derniers ions, l'explication

devient possible. L'oxydation du phosphore produit par seconde un certain nombre de centres chargés et une certaine masse d'oxydes du phosphore ; au moment même de leur formation, les centres chargés s'entourent d'une quantité importante de matière oxydée, en constituant, en quelque sorte, des poussières chargées que nous appelons des ions. Mais alors que, pour les ions ordinaires, l'agglomération ne renferme guère qu'une dizaine de molécules (LANGEVIN, Thèse, p. 45), pour les ions actuels l'agglomération est assez grosse pour être visible dans une lumière suffisamment intense (p. 93). La plus grande part de la masse de l'ion est donc due à cette matière inerte, et la mobilité de l'ion en dépend directement. Il se forme en quelque sorte un équilibre entre les centres chargés et les oxydes du phosphore, les premiers se partageant la matière qui constitue les seconds ; et la mobilité moyenne des ions sera par suite d'autant plus faible que la quantité de matière oxydée sera plus forte par rapport au nombre d'ions présents. On conçoit dès lors que la mobilité des ions produits dépende de la vitesse du gaz oxydant, et suivant une loi qui pourra être fort variable et difficile à prévoir. Remarquons encore que, suivant toute vraisemblance, les agglomérations qui constituent les ions n'ont pas toutes la même grosseur, et que par suite les mobilités expérimentales ne sont que des moyennes. On trouvera une confirmation de cette idée à la page 101.

C'est dans la petitesse des mobilités qui vient d'être mise en évidence qu'il faut chercher, à mon avis, l'explication de la plupart des anomalies observées par d'autres expérimentateurs. En particulier, les difficultés rencontrées par Schmidt, Barus, etc., pour montrer les écarts entre la loi de variation du courant en fonction de la force électromotrice et la loi d'Ohm, sont très probablement dues à cette cause.

Nous verrons plus loin que les centres chargés étudiés dans la section actuelle sont susceptibles de servir de noyaux de condensation à la vapeur d'eau. Si l'on fait barboter l'émanation dans l'eau à la sortie du tube à phosphore, elle se charge d'un nuage très visible. On peut se demander si la mobilité des centres chargés est beaucoup changée par ce phénomène. L'expérience montre que la mobilité moyenne est bien un peu augmentée, mais beaucoup moins que l'on ne s'y attendrait. Des expériences faites par la première méthode indiquée ci-dessus ont conduit pour les mobilités à des valeurs toutes très voisines, 1^{μ}, 1, alors que dans les mêmes conditions les mobilités en l'absence de vapeur d'eau étaient voisines de $\frac{1}{300}$ de millimètre. Des résultats analogues ont été obtenus par la méthode de zéro. Ce fait est à rapprocher de ceux qui seront étudiés et interprétés dans les sections VIII et IX.

On a vu (p. 6) qu'il existe actuellement plusieurs cas d'ionisation, peu nombreux il est vrai, où les ions possèdent une mobilité beaucoup plus faible qu'à l'ordinaire. D'après ce qui précède, l'ionisation par le phosphore ajoute un nouveau cas exceptionnel à la série précédente. Chose remarquable, les mobilités mesurées ci-dessus sont tout à fait du même ordre de grandeur que celles qui ont été trouvées dans les autres cas singuliers (p. 8 et 9); tous ces cas paraissent donc se grouper eux aussi et former une seconde classe, qui s'oppose à la classe des cas d'ionisation ordinaires.

Nous verrons, du reste, dans une section ultérieure, (section VIII), qu'il est possible, dans l'étude des gaz récemment préparés par voie chimique, de trouver de nouveaux cas analogues, et d'étendre ainsi l'importance de la nouvelle classe de gaz ionisés.

V. — Mesure du coefficient de recombinaison.

Les propriétés d'un gaz ionisé ne dépendent pas seulement de la mobilité des ions dans un champ électrique, mais encore d'un autre élément, qui est la facilité plus ou moins grande avec laquelle les ions de signes contraires se recombinent en l'absence de tout champ. L'expérience conduit en effet au résultat suivant : le courant que l'on peut extraire du gaz en un point donné en général d'autant plus intense que la mobilité est plus grande et que le gaz a été ionisé depuis moins longtemps. Nous avons étudié la mobilité dans la section précédente ; il nous reste à examiner la variation de l'ionisation avec le temps.

Or, l'interprétation très simple que l'on donne de la disparition progressive de la conductibilité est fondée sur la recombinaison des charges de signe contraire présentes dans le gaz. Admettons (et c'est le cas pour l'ionisation par le phosphore) que les densités cubiques des charges positives et négatives soient les mêmes, et désignons leur valeur commune par n ; ces charges se recombineront peu à peu grâce à leur attraction électrostatique mutuelle, comme le feraient deux gaz différents doués l'un pour l'autre d'une affinité chimique, et se combinant molécule à molécule. En d'autres termes la loi qui régit cette recombinaison doit être la loi dite d'*action de masse,* en vertu de laquelle la vitesse de disparition de chaque gaz est proportionnelle au produit des concentrations des deux gaz. Dans le cas actuel on aura donc

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2, \tag{1}$$

α désignant une constante qui ne dépend que des conditions de l'ionisation et de la température. Nous l'appellerons le *coefficient de recombinaison* des ions.

La loi de recombinaison représentée par la formule (1) s'est trouvée exactement vérifiée par l'expérience dans tous les cas d'ionisation ordinaires, et plusieurs méthodes ont été employées pour la détermination directe du coefficient α en valeur absolue. Pour l'ionisation par les rayons de Röntgen, les méthodes utilisées ont été celles indiquées par Rutherford ([1]), et appliquées par Townsend ([2]) et par Mac Clung ([3]). On trouvera des détails sur ces méthodes dans les ouvrages déjà cités (J. J. Thomson, Langevin, etc.). Je remarquerai simplement ici que la méthode de Mac Clung suppose une masse de gaz immobile, et n'est par suite pas applicable au cas du phosphore ; elle souffre de plus diverses objections provenant du rôle inconnu joué dans ces expériences par les rayons secondaires et la diffusion des ions. La méthode de Townsend au contraire paraît exempte de ces critiques et l'on peut y tenir compte de la diffusion ; c'est de plus une méthode de courant gazeux d'une application très simple, et susceptible d'une adaptation immédiate au cas du phosphore. C'est elle qui semble avoir donné jusqu'ici les résultats les plus sûrs pour l'ionisation par les rayons de Röntgen. Ces résultats, avec lesquels ceux de Mac Clung sont du reste d'accord, et qui sont aussi confirmés par les résultats indirects de Langevin ([4]), sont les suivants : dans les conditions ordinaires de température et de pression la valeur de α pour l'air est voisine de 3400. En outre, d'après Langevin ([5]), α est proportionnel à la pression pour les pressions inférieures à 1^{atm} ; et d'après Mac Clung ([6]) il croît rapidement avec la température, mais

---

([1]) Rutherford, *Phil. Mag.*, (5), t. XLIV, 1897, p. 429.
([2]) Townsend, *Phil. Trans.*, t. CXCIII, 1899, p. 129.
([3]) Mac Clung, *Phil. Mag.*, t. V, 1902, p. 283.
([4]) Langevin, *Thèse*, p. 151.
([5]) Langevin, *Comptes rendus*, juillet 1903.
([6]) Mac Clung, *Phil. Mag.*, décembre 1903.

ce dernier résultat ne semble pas établi d'une manière définitive.

Méthode employée. — Il n'existe jusqu'ici aucune mesure du coefficient de recombinaison pour les ions de très faible mobilité dont l'existence a été signalée dans divers phénomènes. Aussi me suis-je proposé de faire à ce point de vue l'étude de l'émanation du phosphore. Nous savons que les ions du phosphore se déplacent beaucoup plus lentement que les ions ordinaires dans un champ électrique; les mouvements qu'ils subiront en particulier sous l'influence de leurs attractions mutuelles seront vraisemblablement moins rapides et par suite leur recombinaison plus lente que celle des ions ordinaires. Le phénomène de persistance de la conductibilité signalé à la page 35 nous a déjà fourni une indication dans ce sens. Nous allons voir qu'une étude quantitative confirme l'idée précédente, et que la grandeur du coefficient de recombinaison est en accord avec celle des mobilités.

La méthode employée est celle de Townsend. Supposons que le gaz uniformément ionisé parcoure avec une vitesse constante un tube cylindrique C, et soit n_1 la densité électrique cubique des charges des deux signes au moment où il arrive en un certain point a du tube. A mesure qu'il dépassera le point a, la densité n des charges diminuera par suite de la recombinaison des ions de signes contraires, et, en un point b éloigné du premier d'une distance d, elle aura pris la valeur $n_2 < n_1$. La loi de décroissance des charges est du reste représentée par l'équation (1). Cette équation peut s'écrire

$$\frac{dn}{n^2} = -\alpha t$$

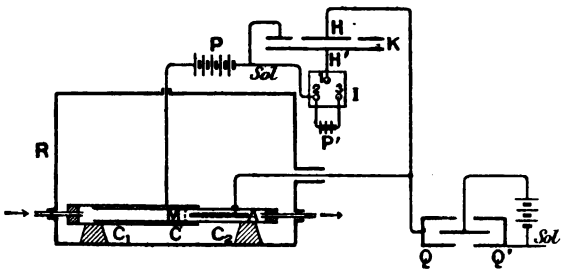
et son intégration conduit à la relation

$$(2) \qquad \frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} = \alpha T,$$

dans laquelle T représente le temps mis par le gaz pour aller de a en b. Ce temps se calculera aisément si l'on connaît les dimensions du tube C et la vitesse du courant gazeux. Si l'on se propose de connaître la valeur absolue du coefficient α, il suffira donc, d'après la formule (2), de mesurer en valeur absolue n_1 et n_2.

On se sert à cet effet de l'appareil représenté sur la figure 12. Dans l'axe d'un tube métallique C se trouve fixée

Fig. 12.



une électrode cylindrique A soutenue et isolée à la manière indiquée à la page 57. Le tube C, qui repose sur des supports de paraffine et est placé à l'intérieur de la caisse de zinc R, est chargé à un potentiel élevé par une batterie d'accumulateurs P dont un pôle est au sol ; l'électrode A est reliée à l'électromètre et est primitivement au potentiel zéro. Il existe donc un champ intense entre l'électrode A et le tube C et on limite ce champ en plaçant en avant de l'électrode A et très près de celle-ci une toile métallique M. Le courant, mesuré avec l'électromètre, que l'on peut faire passer entre l'électrode A et le tube C, est le courant de saturation. En d'autres termes tous les ions qui existent dans le gaz au moment où il atteint la toile métallique M sont recueillis par l'électrode A, et le courant que l'on mesure est proportionnel à la densité électrique des charges à ce momeut. On aura donc des nombres proportionnels aux densités n_1 et n_2 qui

figurent dans la formule (2) si l'on place successivement le système formé par l'électrode A et la toile métallique M aux deux points a et b du tube C.

Pour effectuer commodément ces déplacements, le tube C se compose en réalité de deux tubes C_1 et C_2 qui glissent l'un dans l'autre à frottement doux; l'électrode A et la toile métallique M sont fixées invariablement au tube C_2 et, pour passer de l'une des positions à l'autre, on glisse simplement le tube C_2 dans le tube C_1 d'une longueur convenable de manière à allonger d'une quantité connue le chemin parcouru par le gaz.

Les nombres obtenus de cette manière sont simplement proportionnels aux densités cubiques n_1 et n_2; pour avoir les densités en valeur absolue il restera à étalonner l'électromètre en quantités d'électricité.

Étalonnage de l'électromètre. — La nécessité de ce dernier étalonnage conduit à donner aux appareils la disposition suivante (*fig.* 12). L'électrode A est, comme dans les expériences de la section précédente, reliée à la paire de quadrants Q de l'électromètre, dont l'aiguille est chargée et l'autre paire de quadrants Q′ reliée en permanence à la cage. Un condensateur étalon à anneau de garde K est placé en dérivation sur la paire de quadrants Q de l'électromètre. A cet effet le plateau H est relié aux quadrants Q, l'anneau de garde est relié au sol, et le plateau H′ au godet 1 d'un interrupteur à trois godets I; le godet 2 est réuni au sol, le godet 3 est réuni au sol par l'intermédiaire d'une pile P′ de faible force électromotrice (un ou deux accumulateurs). Pendant toute la durée des expériences où l'on mesure en valeur relative n_1 et n_2, les godets 1 et 2 sont réunis entre eux et le godet 3 reste inutilisé. L'armature H′ du condensateur étalon reste alors au potentiel zéro ; et tout se passe comme si, le condensateur étalon n'existant pas, la capacité de l'électromètre se trouvait augmentée de la capacité du

condensateur. Les charges recueillies par l'électrode A servent en effet à charger le système complexe formé par les conducteurs A, Q et H, et leurs capacités s'ajoutent. La sensibilité des mesures s'en trouve diminuée, mais elle reste largement suffisante pour le but que l'on a en vue.

Une fois les expériences de détermination des densités terminées, on procède à l'étalonnage de l'électromètre de la manière suivante [1] : le courant gazeux est arrêté et la paire de quadrants Q isolée ; l'électromètre reste au zéro, si l'appareil ne présente aucun défaut d'isolement. On coupe alors la communication 1-2 à l'interrupteur I et l'on établit la communication 1-3. Ceci revient à porter le plateau H′ à un potentiel connu de quelques volts, égal à la force électromotrice E de la pile P′. L'influence électrostatique qui en résulte sur le plateau H du condensateur étalon libère sur le système des conducteurs A, H, Q une quantité d'électricité égale à celle qui sert à charger le condensateur, soit une quantité

$$q = CE,$$

en appelant C la capacité connue du condensateur étalon. La déviation permanente qui en résulte à l'électromètre est proportionnelle à cette quantité connue d'électricité, et le coefficient de proportionnalité ainsi déterminé est le même que celui qui intervient dans les mesures antérieures, puisque la capacité du système que l'on étudie est restée la même. On a ainsi un moyen simple et rigoureux de ramener les mesures relatives de densités électriques à des mesures absolues, sans être obligé de connaître la capacité de la paire de quadrants Q, ni celle de l'électrode A.

Le condensateur étalon est l'un de ceux qui ont servi

---

[1] LANGEVIN, *Cours du Collège de France*, février 1903.

à M. Langevin dans ses recherches sur les gaz ionisés par les rayons de Röntgen. Ses armatures sont en aluminium et bien planées. L'armature inférieure repose sur des blocs de paraffine; l'armature supérieure et son anneau de garde sont fixés sur une plaque d'ébonite de 1^{cm} d'épaisseur et séparés par un sillon circulaire de $0^{mm},5$; le diamètre du plateau supérieur est de 10^{cm}. L'anneau de garde repose sur le plateau inférieur par trois cales de verre dont l'épaisseur donne l'épaisseur du condensateur. Ces trois cales, découpées dans une même glace, ont été vérifiées au palmer et choisies de manière à avoir des épaisseurs égales; leur valeur commune est $0^{cm},205$. La capacité du condensateur, calculée par la formule usuelle, est donc très sensiblement de 31 unités électrostatiques.

Mesure des densités électriques. — La mesure du coefficient de recombinaison avec l'appareil précédent comporte, en somme, outre l'étalonnage, deux mesures de densités électriques.

Pour en réaliser une, les godets **1** et **2** de l'interrupteur I étant réunis, on charge le tube C à un potentiel de 770 volts à 850 volts, on met en marche l'écoulement gazeux et on laisse l'état permanent s'établir. En vertu de la charge élevée du tube C, on est sûr qu'aucun ion n'en sort, même aux plus fortes vitesses. On mesure à plusieurs reprises le courant de saturation en A et l'on procède aussitôt après à l'étalonnage, en recommençant plusieurs fois. On peut dès lors faire le calcul de la densité électrique cubique au point où se trouvait l'électrode pendant l'écoulement du gaz ionisé. Voici un exemple :

Le gaz parcourt dans le tube C près de 50^{cm} avant d'atteindre la toile métallique M; le tube a un diamètre de $2^{cm},6$, l'électrode A a 16^{cm} de longueur et 1^{cm} de diamètre. Le débit du gaz, mesuré au manomètre à bulle de xylol, est de $3^{cm^3},9$ par seconde. L'électromètre fournit dans ces conditions une déviation de 100 divisions en

$19^{sec},4$ (courant de saturation). L'étalonnage fait après l'arrêt du courant gazeux donne le résultat suivant : l'électromètre dévie de 121,5 divisions quand le plateau inférieur du condensateur K est porté à 2 volts. D'après cela, une division de l'électromètre représente une quantité d'électricité de $\frac{1}{121,5} \times \frac{2}{300} \times 31$, ou 0,0017 unités électrostatiques. Le courant de saturation, qui correspond à $\frac{100}{19,4}$ divisions par seconde, transporte donc une quantité d'électricité égale à $0,0017 \times \frac{100}{19,4}$, ou 0,0087 unités électrostatiques par seconde. Or, pendant le même temps, il s'écoule $3^{cm^3},9$ de gaz. La densité électrique du gaz est donc de $\frac{0,0087}{3,9}$, ou 0,0022 unités électrostatiques. Ce nombre a été obtenu avec un tube à phosphore qui fonctionnait depuis quelque temps déjà et donnait, par suite, des courants stables mais faibles. Avec un tube plus récemment monté, on obtient, à la même distance du phosphore, des densités plus fortes qui peuvent aller jusqu'à $\frac{1}{300}$ d'unité électrostatique. Enfin, en vertu même de la loi de recombinaison, ces densités augmentent si l'on se rapproche de la source d'ionisation et peuvent atteindre facilement $\frac{1}{200}$ d'unité électrostatique. Or, des rayons de Röntgen d'intensité moyenne fournissent des densités de l'ordre de $\frac{1}{250}$ d'unité électrostatique. Les densités actuelles sont donc tout à fait comparables à celles que fournissent les ionisations ordinaires.

On peut présenter ce résultat autrement. On sait que les ions ordinaires possèdent tous la même charge élémentaire, égale à peu près à 4×10^{-10} unités électrostatiques. Quand donc l'air est ionisé par des rayons de Röntgen d'intensité moyenne, le nombre des ions de chaque signe présents dans l'unité de volume du gaz est de l'ordre de

$$\frac{1}{250} \times \frac{1}{4.10^{-10}}$$

ou 10^7. Ce nombre, égal à celui des molécules ionisées par le passage des rayons, est très petit par rapport au nombre total des molécules, qui est voisin de 4.10^{19} (LANGEVIN, *Thèse*, p. 51).

Si l'on admet qne les ions du phosphore portent la même charge élémentaire que ceux des rayons de Röntgen, on en conclura que leur nombre par centimètre cube est aussi de l'ordre qui vient d'être indiqué. Avec une densité de $\frac{1}{300}$ d'unité électrostatique, par exemple, on trouverait un nombre de 8.10^6 ions par centimètre cube.

Ce nombre est notablement plus élevé que ceux qui ont été indiqués par Barus (1) et qui sont de l'ordre de 4.10^4. Ainsi disparaît une singularité embarrassante si l'on se rappelle que, d'après Schmidt (p. 18), l'intensité des phénomènes électriques produits par le phosphore est tout à fait du même ordre que dans le cas des rayons de Röngten. On peut aussi conclure de là que le nombre d'ions produits par chaque centimètre cube de gaz qui passe sur le phosphore est énormément plus petit que le nombre de molécules d'oxygène qui prennent part à l'oxydation (2). Ce fait est à rapprocher de ce qui a été dit à propos des rayons de Röntgen.

Mesure du coefficient de recombinaison. — On mesure la densité électrique n_1 du gaz en un point donné comme ci-dessus; puis, ayant fait glisser le tube C_2 sur le tube C_1 d'une longueur connue, sans changer la vitesse du courant gazeux, on recommence la même mesure pour avoir n_2. Voici un exemple obtenu avec un tube différent du précédent :

$$n_1 = \frac{1}{347}, \qquad n_2 = \frac{1}{460}$$

en unités électrostatiques. Débit du gaz : $2^{cm^3},17$. Le tube

(1) BARUS, *Phil. Mag.*, 6e série, 1902, t. III, p. 90.

(2) Voir aussi à ce sujet HARMS, *Physik. Zeitschr.*, 15 février 1904.

C avait un diamètre intérieur de 25^{mm} et on l'a allongé, d'une expérience à l'autre, de $22^{cm},8$. Le volume parcouru en plus dans la seconde expérience est donc de 112^{cm^3}, et le temps T que met le gaz pour aller de l'une des positions de l'électrode à l'autre est par suite

$$T = \frac{112}{2,17} = 51,6 \text{ sec.}$$

La formule (2) donne alors

$$\alpha = \frac{460 - 347}{51,6} = 2,2.$$

Pour que cette mesure ait un sens, il faut que la loi de recombinaison (2) soit vérifiée, en d'autres termes, que le coefficient α soit constant pour une vitesse donnée du gaz. Ceci est réalisé si les deux positions de l'électrode ne sont pas trop éloignées l'une de l'autre. Pour nous en rendre compte, appelons t le temps mis par le repère électrométrique pour parcourir 100 divisions de l'échelle, u la vitesse du gaz, ou un nombre proportionnel à cette vitesse, tel que la déviation du manomètre Töpler. L'intensité du courant de saturation i, mesurée à l'électromètre, est proportionnelle à $\frac{1}{t}$; d'autre part, i est la quantité d'électricité recueillie par seconde par l'électrode A et est, par suite, proportionnelle au produit de la densité électrique du gaz par son débit, ou au produit nu. En d'autres termes, n est proportionnel à $\frac{1}{ut}$. Donnons alors à l'électrode A trois positions différentes et appelons t_1, t_2, t_3 les temps t mesurés dans chacune de ces positions; si les trois positions de l'électrode sont équidistantes, et si α est une constante, les produits αT seront les mêmes dans le passage de la première à la seconde et le passage de la seconde à la troisième. Par suite, les nombres t_1, t_2, t_3 doivent être en progression arithmétique. C'est ce

que l'expérience vérifie, comme le montre l'exemple suivant, obtenu avec un tube de 26^{mm} de large et un débit de $4^{cm^3},2$ par seconde :

		Différences.
1re position de l'électrode A.....	$t_1 = 29,6$ sec.	5,1 sec.
2e position (à 25^{cm} de la première).	$t_2 = 24,5$	5
3e position (à 25^{cm} de la seconde)..	$t_3 = 19,5$	

La mesure du coefficient de recombinaison par le procédé précédent est donc bien légitime.

Variations avec la vitesse du gaz. — Si l'on veut étudier les variations de la densité électrique n ou du coefficient de recombinaison α avec la vitesse du gaz, il ne sera pas nécessaire de faire des mesures absolues et, par suite, l'étalonnage de l'électromètre dans chaque expérience deviendra inutile. Il suffira, pour chaque vitesse du gaz, de mesurer la déviation u du manomètre Töpler et le temps t nécessaire pour parcourir 100 divisions de l'échelle. La courbe ayant pour abscisses u et pour ordonnées $\frac{1}{ut}$ donnera les variations de n avec la vitesse du gaz. Pour avoir les variations du coefficient α, on fera les expériences pour deux positions successives de l'électrode A dans le tube C, la vitesse u du gaz restant la même, mais les temps t_1 et t_2 variant d'une position à l'autre. On construira deux courbes ayant pour abscisses u et pour ordonnées ut_1 et ut_2, et le coefficient α sera proportionnel au produit des abscisses par la différence des ordonnées.

D'après les remarques faites plus haut (p. 167), il est difficile de s'attendre, pour ces variations, à des lois simples; les courbes que l'on obtient ont des formes variables suivant le tube à phosphore employé, mais, pour un même tube, elles restent remarquablement fixes au bout d'un certain temps. Fréquemment, les nombres obtenus pendant deux ou trois jours consécutifs se placent presque sur la même courbe.

1° *Densités cubiques.* — Une fois l'état permanent atteint, tantôt elles sont indépendantes de la vitesse du gaz, tantôt elles croissent légèrement avec elle. Voici deux exemples, le premier obtenu avec un tube à phosphore court (20^{cm}) et large (3^{cm}) renfermant seulement deux bâtonnets de phosphore, le second obtenu avec un tube à phosphore long (2^{m}) et étroit (1^{cm}) renfermant plus de 20 bâtons de phosphore.

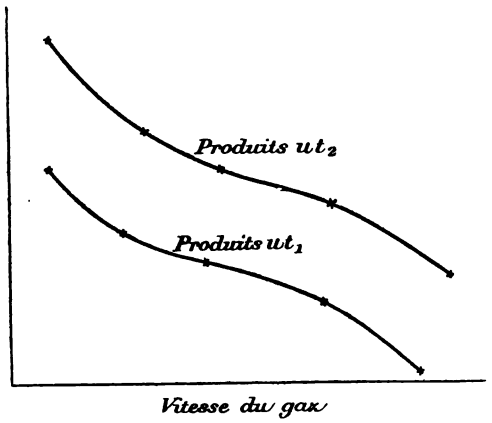
	Vitesse u du gaz.	Temps t pour parcourir 100 divisions.	Valeurs de $\frac{1}{ut}$ prop. aux densités cubiques.
	tours	sec.	
I.	5,3	72	26,2
	7,9	47	27
	12,6	29,2	27,2
	17,3	21,2	27,2
II.	6,6	36,8	41,1
	8,4	25,6	46,5
	10	20	50
	13,3	13,8	54,5
	16	11,2	55,8
	18,9	9,2	57,5
	22,5	7	63,4

2° *Coefficient de recombinaison.* — Voici deux courbes (*fig.* 13) obtenues avec le second tube à phosphore précédent : les abscisses sont les vitesses u, les ordonnées les produits ut_1 et ut_2 correspondant aux deux positions de l'électrode A. Sur ces courbes et aussi sur les autres courbes analogues, on voit que la différence des ordonnées ne varie pas beaucoup ; le coefficient de recombinaison croît donc avec la vitesse du gaz, et presque proportionnellement à la vitesse : il ne faut voir dans ce résultat qu'une simple constatation empirique, dont l'interprétation est difficile pour le moment.

La seule conclusion importante que nous voulions tirer des résultats de ce paragraphe et du précédent est la sui-

vante : quand le débit du gaz varie de 2^{cm^3} à 10^{cm^3} par seconde, le coefficient de recombinaison varie de 1 à 5 ou 6. *Il est en moyenne* 1000 *fois plus petit que le coefficient de recombinaison des ions ordinaires.* Ainsi les ions de

Fig. 13.



l'émanation du phosphore sont exceptionnels non seulement au point de vue de la mobilité, mais au point de vue du coefficient de recombinaison, et cette nouvelle anomalie est bien d'accord avec la première.

Rôle des poussières. — Il importe ici de faire la remarque suivante : les nombres obtenus sont encore notablement trop *élevés,* par suite de la présence dans le gaz de nombreuses poussières. Si l'on pouvait faire les expériences en l'absence de toute poussière neutre, l'écart qui se manifeste entre les ions ordinaires et les ions actuels s'accentuerait sans doute encore fortement. Nous avons admis, en effet, que la disparition des ions résultait de la recombinaison seule, et notre calcul est fondé sur cette hypothèse. Mais la diffusion est aussi, comme nous l'avons vu (p. 4), une cause de disparition de la conductibilité, et elle augmente en apparence la recombinaison et, par

suite, le coefficient α. En d'autres termes, il y a lieu de faire, dans les mesures, une correction de diffusion. Dans les expériences de Townsend, il est facile de voir que la diffusion vers les parois du tube C ne joue qu'un rôle très faible (1) et il en est de même à fortiori dans les miennes. Mais il n'en est pas de même de la diffusion vers les poussières neutres que le gaz peut renfermer. L'expérience montre que, dans le cas de l'ionisation par les rayons de Röntgen, le coefficient de recombinaison double au moins de valeur (2) quand le gaz renferme des poussières. Les nombres obtenus ne représentent le véritable coefficient de recombinaison que si le gaz a été débarrassé de poussières par filtration à travers un tampon de ouate.

Dans le cas du phosphore, il est malheureusement impossible de débarrasser le gaz de poussières. Nous verrons, en effet, que les ions eux-mêmes constituent des poussières chargées et que, par suite, si le gaz était dénué de poussières neutres au moment où il vient d'être ionisé, le fait même de la recombinaison en ferait apparaître. Ces poussières sont même extrêmement nombreuses par rapport à celles qui existent dans un gaz ordinaire, et l'on peut admettre, par comparaison avec ce qui se passe pour les ions ordinaires, que la recombinaison apparente est plusieurs fois plus grande que la recombinaison réelle. Les nombres obtenus précédemment doivent donc être divisés par un entier dans l'ordre de 2 ou 3 au moins pour être ramenés à représenter la recombinaison véritable. L'intérêt de cette remarque apparaîtra surtout dans la section suivante.

---

(1) Cela résulte des formules données par Townsend lui-même dans son important Mémoire de 1899.

(2) RUTHERFORD, *loc. cit*

VI. — Mesure du rapport ε.

Le rapport ε. — P. Langevin [1] a introduit dans l'étude des gaz ionisés le rapport $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$ du coefficient de recombinaison au produit par 4π de la somme des mobilités des ions des deux signes. Ce rapport paraît jouer un rôle important dans une foule de questions; en particulier c'est de lui seul que dépendent dans des cas étendus la forme des courbes de saturation et la forme des courbes de répartition du champ dans les gaz ionisés [2]. Mais ce qui en fait l'intérêt principal, c'est sa signification théorique très simple qui est la suivante : les recombinaisons des ions de signe contraire se font par suite des attractions mutuelles de ces ions et sont par suite précédées de collisions. Mais toutes les collisions ne sont pas suivies de recombinaison, et le rapport ε représente justement le *rapport du nombre de recombinaisons au nombre total des collisions entre ions de signes contraires*. Cette signification entraîne les conséquences évidentes que voici : 1° le rapport ε est nécessairement plus petit que l'unité, 2° il est d'autant plus voisin de l'unité que le nombre des collisions suivies de recombinaison est plus grand; en particulier il est d'autant plus voisin de l'unité que la pression est plus élevée.

Il était du plus haut intérêt de mesurer directement ce rapport ε pour chercher à vérifier les résultats précédents. Langevin y a réussi dans le cas de l'ionisation par les rayons de Röntgen, et a employé pour cela la méthode suivante. Supposons qu'on crée entre deux plateaux parallèles une ionisation instantanée au moyen d'une seule décharge d'un tube de Crookes; et soit Q_0 la quantité d'é-

---

(1) LANGEVIN, *Thèse de Doctorat*.

(2) LANGEVIN, *Cours du Collège de France*, mars 1904.

lectricité de chaque signe libérée dans le gaz par unité de surface des plateaux. Il est possible de mesurer Q_0 en créant entre les deux lames, immédiatement après le passage de la radiation, un champ très intense qui fait passer dans le gaz le courant de saturation, et transporte toutes les charges libérées jusqu'aux deux plateaux. Si, au contraire, on établit dans le gaz un champ moindre, insuffisant pour produire la saturation, et tel que la densité électrique superficielle sur chaque plateau soit σ, la quantité d'électricité Q recueillie par unité de surface sera moindre que Q_0, et dépendra des mobilités et du coefficient de recombinaison des ions. Or le calcul complet du rapport $\frac{Q}{Q_0}$ est indépendant de la distribution de l'ionisation dans l'intervalle des lames, et conduit à ce résultat remarquable qu'il ne dépend que du rapport ε. La formule qui établit cette dépendance est la suivante

$$\frac{\varepsilon Q}{\sigma} = L\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right). \tag{1}$$

Elle fournit un procédé commode de mesure directe de ε. On évaluera simplement avec un électromètre Q_0, Q et σ en valeur relative, puisque ces trois quantités ne figurent dans la formule (1) que par leur rapport.

Cette formule n'est tout à fait correcte que si l'on néglige la modification du champ produite par les ions. Cette approximation est permise dans le cas où $\frac{Q_0}{\sigma}$ est assez petit (V. Langevin, *loc. cit.*). On est donc conduit à prendre des valeurs de σ assez fortes, c'est-à-dire à mesurer Q dans des conditions qui ne soient pas trop éloignées de la saturation. La différence $Q_0 - Q$ devient dès lors faible, et pour la mesurer avec précision on est obligé d'avoir recours à une méthode différentielle pour le détail de laquelle je renvoie au travail de Langevin.

Les résultats expérimentaux confirment exactement les

prévisions théoriques : pour l'ionisation par les ravons de Röntgen, le rapport ε dans l'air normal est égal à 0,27 ; il croît avec la pression et atteint 0,90 sous une pression de 5 atmosphères; au-dessous de une atmosphère il décroît en raison directe du carré de la pression [1]. Ainsi le rapport reste bien inférieur à l'unité, et se rapproche de l'unité quand la pression augmente : le rapport du nombre de recombinaisons au nombre de collisions, d'abord égal à $\frac{1}{4}$ environ, est presque égal à 1 sous 5 atmosphères. On obtient ainsi une vérification nouvelle de la loi de recombinaison et de la loi de mobilité des ions.

Cas du phosphore. — Je me suis proposé d'étendre la méthode de Langevin à d'autres cas que celui des rayons de Röntgen, et de la rendre applicable en particulier au cas du phosphore. Cherchons d'abord quelles prévisions on peut faire dans ce cas sur la valeur du rapport ε. A cause de leur faible mobilité, les ions du phosphore ne possèdent, au moment de leurs collisions, que des forces vives extrêmement réduites; il est donc probable que toutes les collisions seront suivies de recombinaison. Nous avons même vu que le nombre des recombinaisons apparentes doit être supérieur au nombre des collisions par suite de la présence de nombreuses poussières dans le gaz. Le rapport ε devra donc rester de l'ordre de l'unité, celle-ci étant d'ailleurs ici une limite inférieure, dont on s'éloignera d'autant plus que le nombre des poussières sera plus grand.

On peut vérifier d'abord que, à ce point de vue nouveau, les valeurs trouvées précédemment pour les mobilités et les coefficients de recombinaison présentent un accord suffisant. Si par exemple on admet que, pour une certaine vitesse du courant gazeux, on ait

$$\alpha = 4, \qquad k_1 = k_2 = \frac{1}{300}\,\text{mm},$$

[1] LANGEVIN, *Comptes rendus*, juillet 1903.

dans un champ de 1 volt-centimètre, on en déduira $\varepsilon = 1,6$, valeur qui est bien de l'ordre de grandeur voulu. Mais un calcul de ce genre ne saurait suppléer à une mesure directe.

Théorie de la méthode employée. — Avant d'exposer la méthode que j'ai employée pour mesurer ε et qui devait être nécessairement une méthode de courant gazeux, je vais faire la théorie dans le cas où l'on produit une ionisation instantanée dans un gaz immobile situé à l'intérieur d'un condensateur cylindrique. Je supposerai l'ionisation uniforme. Cette hypothèse n'est nullement nécessaire, et l'on peut faire le calcul dans l'hypothèse plus générale où l'ionisation serait répartie par couches cylindriques homogènes et concentriques. C'est seulement pour ne pas trop allonger l'exposé actuel, et aussi parce que l'ionisation uniforme est la seule que l'on puisse ici réaliser dans la pratique, que je me place dans ce cas.

Soient a et b les rayons des deux armatures A et B, p_0 la densité initiale commune aux charges positives et négatives. Si l'on appelle Q_0 la quantité totale d'électricité de chaque signe libérée par unité de longueur du condensateur cylindrique, on aura

$$Q_0 = \pi(b^2 - a^2)p_0.$$

Supposons qu'il existe entre les deux armatures une différence de potentiel V créant un champ électrique X : celui-ci entraînera par exemple les ions positifs de mobilité k_1 vers le cylindre intérieur A et les ions négatifs de mobilité k_2 vers le cylindre extérieur B, et la couche cylindrique de gaz occupée en commun par les deux espèces d'ions diminuera progressivement d'épaisseur; la recombinaison ne se produira d'ailleurs que dans cette couche. Admettons : 1° que la densité des charges positives et négatives conserve au temps t une valeur uniforme p dans toute la région commune, ce qui entraînera la relation

connue

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha p^2$$

et, par suite,

$$p = \frac{p_0}{1 + \alpha p_0 t};$$

2° que l'on néglige la modification du champ produite par la présence de charges libres dans le gaz; le champ a alors en chaque point la valeur

$$X = \frac{V}{L\frac{b}{a}} \frac{1}{r} = \frac{2\sigma}{r},$$

en appelant σ la densité électrique par centimètre de longueur de l'électrode A. L'épaisseur de la couche commune diminue, pendant le temps dt, sur sa face externe de $k_1 \frac{2\sigma}{r_1} dt$ et sur sa face interne de $k_2 \frac{2\sigma}{r_2} dt$; la quantité d'électricité positive qui en est extraite est donc

$$\begin{aligned} dq &= k_1 \frac{2\sigma}{r_1} dt \times 2\pi r_1 p + k_2 \frac{2\sigma}{r_2} dt \times 2\pi r_2 p \\ &= 4\pi p \sigma (k_1 + k_2) dt = \frac{\sigma}{\varepsilon} \frac{\alpha p_0 dt}{1 + \alpha p_0 t}. \end{aligned}$$

La filtration étant terminée au temps

$$T = \frac{b^2 - a^2}{4\sigma(k_1 + k_2)} = \frac{b^2 - a^2}{\alpha} \frac{\varepsilon}{\sigma},$$

la quantité totale d'électricité positive recueillie par l'unité de longueur de l'électrode sera

$$Q = \int_0^T \frac{\sigma}{\varepsilon} \frac{\alpha p_0 dt}{1 + \alpha p_0 t} = \frac{\sigma}{\varepsilon} L\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right).$$

Cette formule est identique à la formule (1) de Langevin, avec la seule différence que Q, Q_0 et σ se rapportent maintenant à l'unité de longueur des électrodes. On obtient encore la même formule si l'on fait le calcul dans

l'hypothèse plus générale d'une répartition de l'ionisation en couches homogènes concentriques.

La mesure en grandeur relative des trois quantités Q_0, Q et σ fournira la valeur de ε. Pour faire cette mesure par une méthode de courant gazeux, il suffit de faire les remarques suivantes : au lieu d'une ionisation instantanée dans un gaz immobile, supposons maintenant un gaz ionisé uniformément avant son arrivée dans le condensateur, et traversant le condensateur chargé avec une vitesse constante. Supposons de plus que l'électrode centrale A soit assez longue pour qu'aucun ion ne puisse lui échapper quelle que soit la vitesse du courant gazeux. Il est clair que les différents phénomènes qui se produisaient tout à l'heure en un même point du gaz, mais à des moments successifs, se passeront maintenant au même instant en des points du condensateur de plus en plus éloignés de l'entrée. En d'autres termes le mouvement du gaz parallèlement à l'axe du tube ne gêne pas la recombinaison qui continue à se produire suivant la même loi. Une fois le régime permanent établi, l'électrode A recueillera donc par seconde dans son ensemble une charge qui sera la même que si le gaz était resté immobile et si l'électrode avait eu une longueur égale à la vitesse du gaz.

On est donc conduit au montage suivant : dans l'axe d'un tube métallique B on place une électrode très longue A et le gaz uniformément ionisé y est envoyé avec une vitesse linéaire connue. En divisant les quantités q_0 et q recueillies par A en une seconde par cette vitesse linéaire, on a les quantités d'électricité correspondantes que l'on peut extraire du gaz par unité de longueur, c'est-à-dire les quantités Q_0 et Q qui figurent dans la formule (1) : q_0 se rapporte au cas de la saturation, q au cas où la densité électrique par unité de longueur de l'électrode A est σ.

Expériences et résultats. — Dans la pratique on emploie un tube analogue à celui de la figure 12, mais dans

lequel l'électrode A est très longue, et où elle est également précédée d'une toile métallique rapprochée, destinée à limiter son champ. On mesure q_0 et q en valeur relative par la vitesse de déviation de l'électromètre quand le tube est chargé d'abord avec 30 à 60 accumulateurs, ensuite avec plus de 400. Puis on détermine σ en déchargeant le tube C, isolant l'électrode A et la paire de quadrants qui lui est reliée, et portant brusquement le tube C à un potentiel connu de quelques volts : l'influence électrostatique produite sur l'électromètre y provoque une déviation permanente dont la grandeur permet aisément de calculer σ.

Si la méthode est correcte, les valeurs de Q obtenues en faisant croître σ, c'est-à-dire en mettant sur le tube C un nombre d'accumulateurs de plus en plus grand, doivent satisfaire à la relation (1). La courbe qui représente cette relation n'est autre que la courbe de saturation relative à l'appareil actuel. On voit qu'elle ne doit dépendre que du rapport ε.

Voici un exemple : l'aiguille de l'électromètre est chargée à 30 volts. Le tube employé a un diamètre intérieur de $2^{cm},19$; l'électrode A a un diamètre de $1^{cm},02$ et une longueur de $55^{cm},7$. Il est facile de voir dans ces conditions qu'avec une charge de 60 volts sur le tube C, à peu près aucun ion n'en sortira. La vitesse linéaire du gaz dans le tube est $1^{cm},76$. L'électromètre a donné les nombres suivants :

	Temps pour parcourir 100 div.	Valeur corresp. de $\frac{Q}{Q_0}$.
Tube C chargé avec 28 acc.....	18,8 sec.	0,74
» » » 56 »	16,6	0,84
» » » 440 »	14	

Pour déduire de là les valeurs de ε, remarquons que la

relation (1) peut s'écrire

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{\frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}} L\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right),$$

ou encore en posant

$$\frac{Q}{Q_0} = y, \qquad \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma} = x, \qquad y = \frac{1}{x} L(1 + x).$$

Si l'on a construit à priori la courbe qui représente cette équation, on pourra déterminer graphiquement la valeur de x, connaissant celle de y. Les valeurs précédentes de y fournissent ainsi pour x les valeurs $x = 0,775$ (pour 28 acc.) et $x = 0,40$ (pour 56 acc.) Or, d'après l'étalonnage fait après l'expérience, on trouve que l'électromètre isolé dévie de 187 div. quand le tube C, primitivement au potentiel zéro, est chargé brusquement avec 4 accumulateurs. Les valeurs de σ déduites de ces données sont :

$\sigma = 23,2$ quand le tube C est chargé avec 28 acc. et $\sigma = 46,4$ pour 56 acc. La valeur de Q_0 étant ici $\frac{100}{14 \times 1,76} = \frac{100}{24,6}$, les valeurs de ε calculées par la formule $\varepsilon = \frac{x\sigma}{Q_0}$ seront pour 28 acc. $\varepsilon = 4,4$, et pour 56 acc. $\varepsilon = 4,5$.

D'où les conclusions suivantes :

1° La concordance des deux valeurs de ε prouve que la courbe expérimentale de saturation concorde bien avec celle que fournit la formule (1). Elle ne diffère donc ici de la courbe analogue relative aux ions ordinaires que par la grandeur du paramètre ε, et sa forme est très voisine dans les deux cas. L'influence de la très faible mobilité des ions du phosphore a ici presque totalement disparu ; et il y a une différence nette dans la forme de la courbe, suivant que l'électrode A est longue ou qu'elle est assez courte pour laisser échapper des ions. (*Cf.* p. 39.)

2° Les valeurs précédentes de ε, ainsi que toutes les

autres, sont comprises entre 3 et 6 [1]. Le rapport ε est donc de l'ordre de l'unité, mais cependant plus grand. Le désaccord apparent qui existe ici entre la valeur expérimentale et la signification théorique du rapport ε est fort atténué, si l'on se rappelle les remarques faites à la fin de la section précédente sur le rôle des poussières dans la recombinaison. Pour la même raison que ci-dessus, la recombinaison apparente est actuellement beaucoup plus forte que la recombinaison théorique, et les valeurs obtenues pour ε doivent être divisées par un nombre de l'ordre de 3 au moins pour être ramenées à leur valeur exacte. On retombe alors sur des valeurs qui sont assez voisines de l'unité.

La précision des mesures précédentes est faible. La mesure essentielle est, en effet, celle de la différence $Q_0 - Q$, et celle-ci est petite. Au lieu de mesurer séparément, comme nous l'avons fait, Q_0 et Q, on se serait placé dans de meilleures conditions d'exactitude en mesurant directement la différence $Q_0 - Q$, par un procédé différentiel analogue à celui de Langevin. De plus, il serait bon d'allonger encore l'électrode A pour exclure absolument toute possibilité de sortie des ions à l'extrémité du condensateur. Aussi ne peut-on considérer les résultats précédents que comme provisoires. Je les ai donnés cependant, car la méthode indiquée est susceptible de s'appliquer encore à d'autres cas (gaz de la flamme, par exemple) et permettra d'étendre assez notablement le champ des recherches sur le rapport ε.

Il faut remarquer aussi que, dans le cas des rayons de Röntgen, la recombinaison de deux ions de signes contraires fait simplement disparaître ces ions en les remplaçant par des molécules neutres de gaz. Ici, au contraire,

---

[1] Ces résultats rectifient ceux de ma Note des *Comptes rendus* (déc. 1903) qui contient des valeurs numériques erronées, par suite d'une faute de calcul.

la recombinaison donne lieu à des « poussières » neutres bien distinctes des molécules : les conditions expérimentales sont donc différentes, et une théorie complète dans le cas du phosphore serait sans doute fort complexe. C'est là une nouvelle raison pour laquelle les valeurs de ε, que l'on a déduites d'une théorie calquée sur celle qui s'applique aux ions ordinaires, s'écartent assez notablement de la valeur théorique.

VII. — Les phénomènes de condensation.

L'émanation du phosphore, dont les propriétés électriques ont fait l'objet de notre étude dans les sections précédentes, jouit en outre d'une autre propriété que nous allons examiner maintenant : c'est celle de faciliter la condensation de la vapeur d'eau. Ce phénomène a été découvert et étudié par Barus (p. 12 et 13) : Barus faisait arriver l'émanation du phosphore dans un jet de vapeur, et constatait un accroissement considérable de la condensation. Mais ses expériences, comme on l'a vu, semblent conduire à la conclusion que la condensation et les propriétés électriques sont indépendantes : les centres qui, dans l'émanation, provoquent la condensation seraient beaucoup plus nombreux ou même distincts des centres électrisés ; en particulier le passage de l'émanation dans un champ électrique ne suffit pas à diminuer la condensation.

Je me suis posé à ce sujet deux questions principales : 1° quelles sont les conditions de production de la condensation ; 2° la conductibilité électrique et la condensation sont-elles en effet indépendantes?

La saturation suffit pour produire la condensation. — Il est facile de répéter l'expérience de Barus en approchant simplement un bâton de phosphore d'un jet de vapeur ; l'effet est saisissant. Mais on sait qu'elle réus-

sit aussi bien avec les ions de l'aigrette, des gaz de la flamme, des rayons de Röntgen ou du radium. En d'autres termes, la vapeur, dans le jet, est en partie sursaturante, et l'expérience faite montre que, si les ions du phosphore sont capables de provoquer la condensation, ils la produisent, comme les ions ordinaires, sur la vapeur d'eau sursaturante.

En répétant l'expérience sous une forme différente, il est facile d'acquérir un renseignement nouveau important : la condensation se produit en présence de vapeur d'eau *simplement saturante*. Il y a là une différence profonde avec les ions ordinaires, et une analogie très nette avec les ions des gaz de l'électrolyse (p. 7).

Quand de l'air sec passe dans un tube à phosphore fraîchement monté, les abondantes fumées blanches qui se forment tout d'abord s'atténuent peu à peu (p. 34) et deviennent finalement invisibles à la lumière diffuse. Si alors on dirige sur la sortie de l'appareil un faisceau de lumière intense (arc électrique), on aperçoit un petit panache blanchâtre, formé de produits d'oxydation du phosphore (Schmidt). Ces produits, entraînés par le courant d'air à partir du phosphore, peuvent former un nuage visible non seulement dans l'air ambiant, toujours humide, mais dans une atmosphère parfaitement sèche. Il suffit, en effet, pour s'en assurer, de diriger l'émanation, à sa sortie du tube à phosphore, à travers une allonge en verre très propre et sèche, séparée de l'air extérieur par un tube à ponce sulfurique. Un jet de lumière très intense dirigé à travers l'allonge marque sa trace par une traînée blanchâtre, qui disparaît peu à peu quand la circulation du gaz a cessé. L'allonge paraît d'ailleurs transparente à la lumière diffuse.

Ainsi l'émanation sèche étudiée dans les Sections antérieures au point de vue de ses propriétés électriques est chargée d'une poussière très ténue visible dans une lu-

mière suffisamment intense. Faisons maintenant barboter l'émanation dans un laveur à eau pure. Il se forme aussitôt un nuage épais facilement visible à la lumière diffuse. On peut aussi obtenir le même résultat sans faire barboter le gaz, en le faisant simplement passer à la surface de l'eau. L'émanation condense donc la vapeur d'eau simplement saturante, et le jet de vapeur est inutile pour produire la condensation.

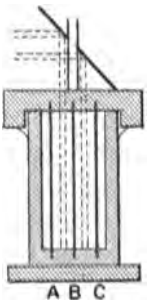
Les ions du phosphore sont des poussières chargées. — On peut dès lors examiner à nouveau la question que Barus s'était déjà posée : la condensation se produit-elle sur les ions, et les poussières que contient le gaz en l'absence de vapeur d'eau sont-elles distinctes des ions eux-mêmes?

Une première expérience simple est la suivante : envoyons l'émanation sèche à travers un condensateur cylindrique (*fig.* 5, p. 37) entre les armatures duquel on peut établir, avec une batterie d'accumulateurs, une différence de potentiel élevée (560 volts). Le condensateur n'étant pas chargé, un petit panache de fumée est nettement visible à l'extrémité dans la lumière de l'arc. Si on le charge, le courant gazeux étant assez lent (1^{cm^3} par seconde), le panache s'estompe au bout d'un instant, et s'affaiblit presque jusqu'à disparaître. Si le champ est supprimé, le panache reparaît et revient à son état initial en 20 secondes environ. Ainsi un champ électrique intense supprime non seulement la conductibilité, mais les poussières renfermées dans le gaz. Il y a donc une forte présomption pour que les poussières soient identiques aux centres chargés. Cette expérience manque pourtant de rigueur : on peut lui objecter que, vu le manque d'uniformité du champ à l'intérieur du condensateur cylindrique, elle réussirait également si les poussières n'étaient pas chargées.

Il était donc nécessaire de la refaire en toute rigueur,

c'est-à-dire en employant un champ uniforme. Je me suis servi pour cela de l'appareil suivant (*fig.* 14). Une cuve

Fig. 14.



rectangulaire en verre (20^{cm} de long, 4^{cm} de large, 10^{cm} de haut) renferme trois plateaux parallèles identiques en cuivre ($10^{cm} \times 8^{cm}$) distants deux à deux de 6^{mm} environ. Ces plateaux sont fixés, d'une part, dans des rainures pratiquées dans une planchette en bois paraffiné posée au fond de la cuve; d'autre part, dans des rainures identiques pratiquées dans le couvercle de la cuve. Ce couvercle est aussi en bois; deux trous percés vers les extrémités, dans lesquels sont mastiqués des tubes de verre, permettent d'amener l'émanation du phosphore ou un autre gaz quelconque dans la cuve. Vers le milieu du couvercle sont pratiqués quatre autres trous, deux entre les plateaux A et B, deux entre les plateaux B et C. Ces quatre trous sont recouverts par une glace mastiquée sur le couvercle et qui assure une fermeture étanche. Enfin, un miroir argenté incliné à 45° et placé sur le couvercle permet de renvoyer verticalement de haut en bas la lumière d'un arc électrique à travers les quatre ouvertures centrales du couvercle. Si l'on observe l'intérieur de la cuve par la tranche en regardant entre les armatures du double condensateur ABC et sur fond noir (papier noir mat), on aperçoit

nettement, pour peu que le gaz de la cuve renferme des poussières, deux traînées blanchâtres verticales entre les armatures des condensateurs. Des fils métalliques soudés aux plateaux permettent d'établir entre eux telles différences de potentiel que l'on veut.

Faisons maintenant arriver l'émanation sèche du phosphore dans cet appareil, les trois plateaux étant au même potentiel : on aperçoit les deux traînées blanchâtres symétriques. On arrête l'arrivée de l'émanation et l'on établit une différence de potentiel de 500 volts entre les plateaux A et B, les plateaux B et C restant réunis entre eux. En quelques secondes, *la traînée comprise entre* A *et* B *disparaît, l'autre subsiste*. Les poussières qui se trouvent dans l'émanation sont donc chargées, puisqu'elles sont mises en mouvement par un champ uniforme.

Cette expérience différentielle rigoureuse montre que les ions ne sont autre chose que les poussières visibles dans la lumière de l'arc que contient l'émanation. Ainsi se trouve confirmée l'hypothèse sur laquelle nous nous sommes appuyés à plusieurs reprises dans les sections précédentes. Remarquons que l'expérience ci-dessus est analogue à celle par laquelle C. T. R. Wilson [1] a montré la dissymétrie qui existe entre les ions positifs et négatifs au point de vue de la condensation de la vapeur d'eau sursaturante.

La condensation se produit sur les ions. — Le même appareil peut servir à établir le fait suivant : la condensation se produit sur les ions ; le nuage épais visible à la lumière diffuse, qui se produit dans l'émanation lorsqu'on la fait passer à travers de la vapeur d'eau saturante, se forme sur les poussières chargées précédentes fonctionnant comme centres de condensation. Il suffit, pour le montrer, d'intercaler entre le phosphore et la cuve à trois

---

[1] C. T. R. Wilson, *Phil. Trans.*, t. CXCIII, 1899, p. 289.

plateaux un barboteur à eau distillée; les traînées lumineuses deviennent beaucoup plus visibles, et disparaissent encore du côté où l'on établit le champ et de ce côté seulement.

Ce résultat est en contradiction avec ceux de Barus. Peut-être faut-il expliquer ces derniers par le fait que le dispositif du jet de vapeur est d'une sensibilité extrême, et peut masquer le phénomène par le mécanisme que nous allons maintenant indiquer.

Rôle de la recombinaison. — Dans les expériences précédentes, la disparition du nuage n'est jamais parfaite; il reste toujours un résidu qui ne s'en va que difficilement et qui est d'autant moindre que l'émanation a été produite depuis moins de temps. Il est facile d'expliquer ce résultat par la recombinaison progressive des ions. Cette recombinaison commence, en effet, à se produire à partir du moment où le gaz a passé sur le phosphore, et elle donne lieu à des poussières neutres au moins aussi grosses que les ions eux-mêmes et *capables elles aussi de servir de noyaux de condensation à la vapeur d'eau.*

On peut montrer ce dernier fait de la manière suivante : si l'on recueille l'émanation sèche dans une allonge de verre très sèche et très propre, et si, ayant séparé l'allonge de l'appareil, on la bouche rapidement avec de la cire molle, on constate, comme nous l'avons dit plus haut, qu'elle reste limpide à la lumière diffuse. Attendons un temps assez long pour que la conductibilité de l'air contenu dans l'allonge se soit pratiquement annulée (10 minutes environ d'après les valeurs connues du coefficient de recombinaison). Si, à ce moment, on introduit quelques gouttes d'eau dans l'allonge et si on l'agite, il s'y produit un nuage sensiblement aussi épais que celui qui s'y serait produit au début. Les résidus de recombinaison sont donc des centres de condensation aussi actifs que les ions eux-mêmes. En d'autres termes la cause de la condensation

n'est pas la charge électrique de l'ion, c'est la masse d'oxyde du phosphore qui entoure cette charge.

On explique ainsi, par une recombinaison partielle inévitable, le fait qu'il est impossible de supprimer entièrement le nuage par un champ électrique : les particules neutres (oxydes du phosphore ou gouttes d'eau) qui en résultent ne sont naturellement pas entraînées par le champ. La même expérience montre que la propriété de condenser la vapeur d'eau et la propriété de porter une charge électrique, bien que réunies sur la même poussière chargée, sont en quelque sorte indépendantes l'une de l'autre. Et nous sommes amenés à la conception suivante : les ions, au moment de leur formation dans un milieu matériel complexe, s'entourent d'une masse matérielle considérable, qui est ici formée d'oxydes du phosphore. Cette masse les alourdit et les transforme en véritables poussières chargées; d'où leur faible mobilité et leur lente recombinaison. D'autre part, les oxydes du phosphore sont capables de se combiner à l'eau par voie chimique, et les composés formés se dissolvent dans l'eau en diminuant sa tension de vapeur, comme le font la plupart des acides, des bases et des sels : d'où les propriétés de l'émanation au point de vue de la condensation. Ainsi se trouvent expliquées et groupées les principales propriétés de l'émanation.

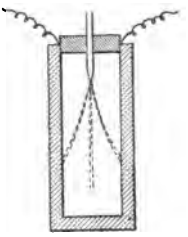
Nous verrons d'ailleurs, dans une section ultérieure (section IX), que, d'après les principes de la thermodynamique, si c'était la charge électrique seule qui intervenait pour faciliter la condensation, celle-ci ne devrait se produire qu'en présence de vapeur d'eau *sursaturante ;* c'est ce qui arrive pour les ions ordinaires, formés dans un milieu purement gazeux par les rayons de Röntgen par exemple. De sorte que, pour expliquer la condensation de la vapeur d'eau simplement saturante sur les ions du phosphore, on est forcé de recourir, comme nous l'avons fait,

à un mécanisme qui ne fasse pas intervenir uniquement la charge électrique.

L'expérience de Harms et d'Elster et Geitel. — Je me propose, pour compléter cette étude, d'indiquer comment j'ai reproduit l'expérience de Harms et d'Elster et Geitel, citée à la page 21, de manière à la rendre aussi probante que possible, et à en tirer quelques conséquences intéressantes.

Une cuve rectangulaire en bois (hauteur 22^{cm}, largeur $7^{cm},5$, épaisseur $2^{cm},2$, *fig.* 15) est fermée sur ses

Fig. 15.



deux faces verticales étroites par deux glaces de verre collées à l'arcanson ; les deux autres faces verticales sont recouvertes intérieurement de papier d'étain, formant ainsi un condensateur plan dont les armatures sont distantes de 22^{mm}. La cuve est fermée par un couvercle de liège percé d'une ouverture, où l'on fait passer un tube de verre de 2^{mm} de diamètre, étiré à sa partie inférieure. Dans le tube on place un très petit fragment de phosphore. Au contact de l'air humide, le phosphore s'oxyde en donnant des fumées blanches qui descendent sous forme d'un filet nettement visible à la lumière diffuse, et formant une traînée sensiblement verticale si l'air est tranquille et la température de la cuve à peu près uniforme. Si l'on vient à établir brusquement une différence de potentiel de 800 à 900 volts entre les deux feuilles d'étain, on voit le filet de fumée se partager en deux filets symétriques

par rapport à la verticale, formant une espèce de fourche et allant rejoindre respectivement les deux plateaux vers le bas de la cuve. Le champ étant supprimé, le filet vertical initial se reforme presque immédiatement. La formation de cette fourche est très instructive à bien des égards, et s'explique de la manière suivante : les poussières chargées sont animées d'une vitesse de chute assez grande ; cette vitesse se compose avec la vitesse horizontale que le champ leur imprime, de sorte que la trajectoire des particules, au lieu de rester verticale, s'incurve vers les plateaux. Toutes choses égales d'ailleurs, l'incurvation est d'autant plus grande que la mobilité des centres chargés est plus grande. On montre ainsi : 1° qu'il y a dans l'émanation du phosphore des centres chargés des deux signes ; 2° que la mobilité des ions des deux signes est sensiblement égale, à cause de la symétrie de la fourche. On peut même faire une mesure approximative des mobilités en suivant à l'œil le déplacement du filet à partir du moment où l'on établit le champ, et en mesurant le temps mis par un point donné du filet pour atteindre l'un des plateaux. On trouve ainsi des nombres concordant fort bien comme ordre de grandeur avec ceux que donnent les méthodes plus précises.

On peut aller plus loin : entre les branches de la fourche dans laquelle se divise le filet primitif, il reste toujours des poussières visibles, et le filet s'étale plutôt en une lame plus accentuée sur ses bords, qu'il ne se forme une fourche véritable. Il existe donc dans l'émanation des ions de mobilité variée, et les mobilités que l'on mesure par la méthode des courants gazeux ne représentent que des moyennes. Ceci apparaît plus nettement encore si l'on insuffle un courant d'air très faible à travers le tube de verre qui renferme le phosphore. La vitesse de chute du filet de fumée est alors accrue, et sa partie supérieure devient beaucoup plus ténue. Au moment de l'établisse-

ment du champ, on constate que la division du filet se fait plus rapidement en haut qu'en bas, manifestant ainsi une différence dans la mobilité des ions aux différentes portions du filet (*Cf.* p. 67).

On peut enfin, avec cet appareil très simple, répondre à une objection que l'on pourrait faire à toutes les expériences de condensation décrites ci-dessus, et qui est la suivante. Quand un gaz ionisé est soumis à l'action d'un champ, les ions des deux signes se mettent en mouvement dans des sens opposés, et, par leur chocs contre les molécules, communiquent au gaz une quantité de mouvement appréciable. Il se produit, en somme, une action de viscosité du gaz qui rend rapidement le mouvement des ions uniforme. Cet entraînement du gaz par les ions est, dans le cas de l'aigrette, la cause du vent électrique. Il a été mis directement en évidence par Zeleny [1] dans le cas de l'ionisation par les rayons de Röntgen. On pourrait penser que, ici aussi, les centres chargés qui donnent au gaz sa conductibilité, possèdent en réalité une mobilité assez forte, et que c'est simplement l'entraînement des fumées par viscosité qui produit leur déplacement dans un champ électrique uniforme.

Bien que certaines des expériences précédentes, en particulier les mesures de mobilité, paraissent devoir faire écarter cette hypothèse, on peut y répondre plus directement de la manière suivante : dans la cuve décrite ci-dessus, l'une des feuilles d'étain est remplacée par une lame d'ébonite mince portant deux rectangles d'étain superposés et séparés par une bande d'étain reliée au sol; ces rectangles isolés peuvent être chargés à des potentiels différents. On a de la sorte constitué dans la cuve deux condensateurs superposés et indépendants. On produit comme précédemment le filet de fumée avec un petit

---

[1] ZELENY, *Physical Review*, t. VIII, 1899, p. 161.

fragment de phosphore. Le condensateur supérieur est chargé à 60 volts, l'autre à 800 volts. Dans ces conditions, on constate que la division du filet de fumée en une fourche commence *à partir de son entrée dans le champ du condensateur inférieur*. Or, si les centres qui transportent réellement les charges avaient une mobilité comparable à celle des ions des rayons de Röntgen, le champ supérieur, quoique relativement faible (30 volts par centimètre environ), serait largement suffisant pour recueillir les ions pendant le passage du filet de fumée dans le champ (la durée de ce passage est de 1 seconde environ); et alors, comme la conductibilité du gaz serait supprimée dans le condensateur inférieur, le filet de fumée ne devrait pas s'y diviser. Le fait qu'il s'y divise, néanmoins, montre que le champ supérieur n'a produit aucun effet, c'est-à-dire que la mobilité des ions est très faible.

Absorption de l'émanation par divers milieux. — Nous relaterons, pour terminer ce sujet, quelques expériences qualitatives sur l'absorption de l'émanation par divers milieux.

Si l'on fait passer l'émanation à travers un tampon de coton de verre de 5^{cm} de long, à travers un barboteur renfermant de l'acide sulfurique, une solution d'iodure de potassium, ou simplement de l'eau, à travers une éprouvette renfermant de la potasse solide, etc., on constate que la conductibilité du gaz est diminuée, mais non annulée. Elle conserve, suivant les cas, du $\frac{1}{6}$ au $\frac{9}{10}$ de sa valeur. Il y a là une nouvelle différence nette entre les ions du phosphore et ceux des rayons de Röntgen, et qui tient encore évidemment à leur très lente diffusion.

Gockel (voir p. 21) a obtenu des résultats analogues en faisant passer l'émanation à travers des perles de verre imprégnées de divers liquides. Si le liquide est une solution d'iodure de potassium, on constate par le brunissement des perles, qui va en se dégradant à partir de l'en-

droit où arrive le gaz, que tout l'ozone est absorbé, sans que la conductibilité soit annulée. L'ozone n'est donc pas le véhicule de la conductibilité.

VIII. — La conductibilité des gaz récemment préparés.

Nous avons vu que la conductibilité de l'émanation du phosphore ajoutait un nouveau cas exceptionnel aux quelques cas actuellement connus. Les ions y ont une très faible mobilité et condensent la vapeur d'eau simplement saturante. Rappelons que les autres cas analogues sont (voir p. 6 à 9) : 1° les gaz de l'électrolyse H, O et Cl (Townsend); 2° les gaz ionisés par l'ultra-violet extrême (Lenard); 3° l'air au voisinage d'une chute l'eau salée (Kaehler). Peut-être faut-il ajouter à ces cas celui des gaz issus d'une flamme, comme nous le verrons plus tard.

Je me suis proposé de rechercher si l'on ne pouvait pas étendre beaucoup le nombre de ces cas en étudiant les gaz récemment préparés par voie chimique, et j'exposerai ici les premiers résultats que j'ai obtenus dans cette voie. La conductibilité électrique d'un grand nombre de gaz récemment préparés est connue depuis fort longtemps : Lavoisier et Laplace (1) avaient déjà reconnu que l'hydrogène préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le fer emporte une forte charge positive. Le phénomène n'a été étudié qu'à une époque assez récente par Enright (2) et Townsend (3). Enright a fait quelques expériences purement qualitatives, pour manifester les propriétés conductrices d'un grand nombre de gaz au moment de leur production. Townsend, en même temps qu'il étudiait

(1) LAVOISIER et LAPLACE, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1782.

(2) ENRIGHT, *Phil. Mag.*, t. XXIX, série V, 1890, p. 56.

(3) TOWNSEND, *loc. cit.*

les gaz de l'électrolyse, montrait que par divers autres moyens on pouvait obtenir des gaz conducteurs (fer et acide chlorhydrique, permanganate de potasse décomposé par la chaleur). Le fait général paraît être le suivant :

Premiers faits qualitatifs. — La plupart des gaz qui viennent d'être préparés sont conducteurs de l'électricité; ils possèdent pendant un certain temps la propriété de livrer passage à un courant, et cette conductibilité s'accompagne le plus souvent d'une charge électrique du gaz; en d'autres termes, les densités des charges positives et négatives présentes dans le gaz sont en général différentes.

On peut montrer très simplement ces faits en adoptant les dispositifs d'Enright et Townsend. Si, par exemple, on fait arriver dans un cylindre de Faraday, relié à un électromètre, de l'hydrogène préparé par action de l'acide chlorhydrique étendu sur le zinc, de l'acide carbonique préparé par action de l'acide chlorhydrique étendu sur le marbre, de l'oxygène préparé par décomposition du permanganate de potasse par la chaleur, on constate que ces gaz sont chargés positivement. Il en est de même du chlore préparé par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, et de l'acétylène préparé par le carbure de calcium et l'eau. Au contraire, l'oxygène préparé en décomposant par la chaleur un mélange de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse, est chargé négativement comme certains des gaz électrolytiques de Townsend. On pourrait multiplier ces exemples, et, bien que tous les gaz possibles n'aient pas été examinés, les cas où un gaz récemment préparé n'est pas conducteur sont assurément l'exception. Je puis citer à cet égard le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène que l'on obtient par décomposition du formiate de potasse fondu par la chaleur, et dont la conductibilité, quoique appréciable, est très faible.

On peut faire aussi l'expérience d'une manière inverse, en préparant le gaz dans le cylindre de Faraday lui-même, et le laissant se dégager. L'électromètre manifeste naturellement une charge de signe contraire à celle du gaz qui sort du cylindre, et cette méthode donne des résultats entièrement concordants avec la précédente. Dans l'un et l'autre montage, il est facile de constater que les gaz conducteurs sont chargés d'un nuage, composé soit de gouttelettes liquides, soit de particules solides : il suffit, pour le voir, de diriger à travers le gaz un jet de lumière intense. C'est là un premier caractère qui rapproche ces gaz de l'émanation du phosphore.

Si l'on se propose, non seulement de manifester la charge du gaz, mais de mesurer sa conductibilité, et en particulier de chercher s'il renferme des ions des deux signes, on emploiera, par exemple, un procédé analogue à celui qui nous a servi au début à étudier l'émanation du phosphore. On enverra le gaz à travers un condensateur cylindrique dont l'armature extérieure sera portée à un certain potentiel positif ou négatif, et l'armature intérieure reliée à l'électromètre. On pourra ainsi chercher séparément la conductibilité due aux charges des deux signes, et se faire une idée de leur grandeur. On constate ainsi aisément que, dans la plupart des cas, la charge du gaz est due à un *excès* d'ions d'un certain signe. Par exemple dans le cas de l'hydrogène (Zn et HCl) ou de l'acide carbonique (CO^3Ca et HCl), la densité des ions positifs est au moins 6 fois et souvent plus de 10 fois supérieure à celle des ions négatifs.

Quelques difficultés. — Tels sont les faits que l'on rencontre tout d'abord dans cette étude et dont certains étaient déjà connus. On voit qu'ils sont purement qualitatifs, et ne préjugent rien de la nature et des propriétés des ions dont on admet la présence dans ces gaz. Ils sont d'ailleurs compliqués par bien des circonstances acces-

soires dont l'étude est à peine ébauchée; parmi ces circonstances je voudrais en citer deux qui me paraissent particulièrement dignes d'attention.

I. Dans certains cas les phénomènes sont extrêmement variables avec le temps et la composition des milieux producteurs du gaz. Enright a constaté, par exemple, que l'hydrogène préparé par le zinc et l'acide chlorhydrique n'est chargé positivement qu'au début. Au bout d'un certain temps cette charge diminue et s'inverse, le gaz renferme alors un excès d'ions négatifs. Un phénomène du même genre se manifeste avec l'acide carbonique préparé par le marbre et l'acide chlorhydrique, et aussi (Townsend) avec l'hydrogène préparé par le fer et l'acide chlorhydrique vers 90°. Il paraît plutôt lié à un changement progressif de composition du liquide qui se charge de chlorure métallique qu'à une variation de température. Si donc on veut répéter les expériences destinées à montrer la charge du gaz hydrogène ou du gaz carbonique, il faudra prendre soin d'employer un appareil fraîchement monté et d'en renouveler les liquides au bout d'un certain temps.

II. Lenard (1) a montré que l'air au voisinage des chutes d'eau se chargeait négativement. Cette découverte a conduit lord Kelvin (2) à une autre : l'air qui a barboté dans l'eau pure ou dans l'eau contenant en dissolution diverses substances devient conducteur. Ce phénomène de l'ionisation par barbotage a fait, depuis, l'objet de bien des études dans le détail desquelles nous n'entrerons pas (3). Quand on prépare un gaz par électrolyse ou par voie chimique au sein d'un liquide, le gaz apparaît sous forme de petites bulles nombreuses qui s'échappent après

(1) LENARD, *Wied. Ann.*, t. XLVI, 1892, p. 584.

(2) LORD KELVIN, *Proc. Roy. Soc.*, t. LVII, 1895, p. 335.

(3) *Voir*, par exemple, J. J. THOMSON, *Conductivity of gazes*, p. 334.

avoir traversé une couche de liquide plus ou moins haute. On peut dès lors se demander si la conductibilité du gaz est due à l'action chimique qui le produit ou au barbotage du gaz déjà formé à travers le liquide.

Cette question a été étudiée au point de vue expérimental par Kösters [1], qui paraît croire à une influence prépondérante du barbotage. Le professeur J. J. Thomson [2] paraît s'être rangé lui aussi à cet avis. Il me semble impossible, dans l'état actuel de la question, de la trancher définitivement. Je serais cependant tenté de croire plutôt à un rôle prépondérant des actions chimiques. En effet les gaz produits au sein d'une poudre solide sont également conducteurs, et leur conductibilité présente les mêmes caractères que celle des gaz préparés au sein d'un liquide. Or on n'a pas observé jusqu'ici d'ionisation produite par passage d'un gaz au travers d'une poudre solide. La conductibilité résultant du barbotage dans le cas des liquides me paraît donc devoir être elle aussi un phénomène secondaire.

Si on laisse provisoirement de côté la question du mécanisme de l'ionisation et si l'on se borne à prendre les phénomènes en gros, on pourra se poser les questions suivantes qui me paraissent fondamentales :

1° Quelle est la mobilité des ions dans tous ces cas d'ionisation?

2° Quel est le rôle des poussières ou des gouttes d'eau?

Les expériences de Townsend sur les gaz de l'électrolyse (p. 16) donnent une présomption sur les résultats que l'on obtiendra. Car l'hydrogène par exemple préparé par voie chimique est, au fond, de l'hydrogène électrolytique, et l'on peut prévoir qu'il jouira aussi des propriétés excep-

---

(1) Kösters, *Wied. Ann.*, t. LXIX, 1899, p. 12.
(2) J. J. Thomson, *loc. cit.*, p. 336.

tionnelles signalées par Townsend. C'est ce résultat que je me suis proposé de confirmer et de généraliser.

Importance du rôle des poussières. — J'ai d'abord recherché s'il était possible de préparer par voie chimique un gaz conducteur ne contenant aucune particule solide ou liquide en suspension. Les gaz préparés au moyen d'une solution acide ou même au moyen d'un acide concentré renferment toujours des gouttelettes liquides abondantes. On pouvait espérer réussir plus facilement en s'adressant aux décompositions ignées (permanganate de potassium, chlorate de potassium mélangé de MnO^2 ou chlorate fondu, azotate de plomb ou de baryum, etc.). Mais tous les efforts ont été infructueux. Il semble que *la présence de poussières soit intimement liée à la conductibilité du gaz,* et que la suppression des poussières supprime en même temps les ions. Tel est au moins le cas dans tous les exemples étudiés. Dans le cas exceptionnel déjà signalé de la décomposition du formiate de potassium fondu par la chaleur, il y a peu de poussières mais aussi la conductibilité est faible. Ce premier fait rapproche l'ionisation par le phosphore de l'ionisation par les actions chimiques en général : il permet de prévoir que, actuellement aussi, les poussières et les ions sont confondus.

Mesure des mobilités. — Renonçant à réaliser par voie chimique un cas de conductibilité purement gazeuse, j'ai cherché à me faire une idée de la grosseur des ions en déterminant leur mobilité à la sortie de l'appareil où le gaz est mis en liberté. On se trouve ici dans des conditions tout à fait analogues à celles qui étaient réalisées pour le phosphore, le gaz conducteur passant sous forme d'un courant chargé de poussières dans l'appareil où on veut l'étudier. On peut donc se proposer de déterminer les mobilités par le même procédé. L'application de la première méthode de la section IV (Mac Clelland) est

pourtant difficile, à cause du temps que demanderaient les mesures, et de l'extrême variabilité des propriétés des gaz conducteurs au moment de leur production. Au contraire la seconde méthode (méthode de zéro), qui permet de mesurer la mobilité par la simple constatation d'un équilibre, s'applique fort bien aux cas actuels, et c'est même à l'étude de ces cas qu'elle était spécialement destinée.

Le montage reste le même, la manière d'opérer seule diffère un peu : on charge ici le tube à mobilités (*fig.* 10, p. 59) à un potentiel fixe V_2, et l'on y envoie le gaz qui sort d'un appareil à hydrogène par exemple. Au début le dégagement est très abondant, et la seconde électrode B du tube à mobilités recueille des charges plus fortes que la première. L'électromètre dévie dans un certain sens, à droite par exemple; en même temps le manomètre à bulle de xylol subit une forte déviation. A mesure que le courant gazeux se ralentit, la vitesse de déviation de l'électromètre à droite va en diminuant, ainsi que la déviation du manomètre. A un certain moment le repère électrométrique s'arrête, pour repartir bientôt, mais à gauche. Le moment de l'arrêt indique que les deux électrodes A et B reçoivent la même quantité d'électricité. Si à ce moment précis on repère la déviation du manomètre, on aura tous les éléments nécessaires pour calculer la mobilité par la formule 7 de la page 52. On voit qu'il est nécessaire ici de pouvoir connaître la vitesse du gaz à un moment déterminé, et que le procédé décrit précédemment pour mesurer les vitesses répond fort bien à ce but. Une remarque s'impose cependant : l'étalonnage du manomètre devra être fait dans chaque cas avec le gaz même dont on étudiera ensuite la conductibilité. Les déviations du manomètre sont en effet proportionnelles au coefficient de viscosité du gaz qui le traverse (formule 1, p. 26), et varient par suite, pour une même vitesse d'écoulement, d'un gaz à l'autre.

Je n'ai encore étudié par ce procédé qu'un assez petit nombre de gaz : l'hydrogène préparé par le zinc et l'acide chlorhydrique, l'acide carbonique préparé par le marbre et l'acide chlorhydrique, l'oxygène préparé soit par décomposition du chlorate de potassium fondu, soit par décomposition du permanganate de potassium sec. Le résultat général est le suivant : *les mobilités sont toutes très faibles, et du même ordre que celles trouvées pour le phosphore*. Pour l'hydrogène par exemple, la mobilité des ions positifs est au début voisine de $\frac{1}{130}$ de millimètre par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre. Elle tend à diminuer à mesure que le dégagement se prolonge. Pour l'oxygène préparé par le permanganate elle est voisine de $\frac{1}{100}$ de millimètre. Pour l'acide carbonique elle est de même ordre que pour l'hydrogène. On est donc conduit à penser que la conductibilité a lieu dans tous ces cas par le même mécanisme que dans l'émanation du phosphore, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'ions qui sont de véritables poussières chargées.

Dans le cas de l'oxygène préparé par le permanganate ou le chlorate de potassium, le gaz est chargé de poussières solides : si on le fait passer à travers un tampon de coton ou à travers des desséchants, on diminue la conductibilité en arrêtant une partie des ions, mais on ne change pas leur mobilité. On peut se proposer au contraire, dans le cas de l'hydrogène ou de l'acide carbonique, où le gaz est chargé de gouttelettes liquides, de débarrasser au moins partiellement les ions de l'enveloppe liquide qui les alourdit, par passage à travers un desséchant : peut-être arrivera-t-on ainsi à augmenter leur mobilité. L'expérience faite en faisant passer l'hydrogène à travers un tube à anhydride phosphorique conduit au résultat suivant : la mobilité est en effet augmentée un peu, mais elle reste du même ordre de grandeur et ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ de millimètre. Le nuage qui accompagne le gaz

devient plus ténu, mais on n'arrive pas à supprimer entièrement les gouttes qu'il renferme. L'agglomération une fois formée autour du centre chargé ne peut plus être détruite, et l'on ne saurait combler par ce procédé l'intervalle qui sépare les ions actuels des ions ordinaires.

Il est probable que dans les expériences de Townsend sur les gaz de l'électrolyse (p. 6), bien que le gaz eût été débarrassé en apparence du nuage qu'il entraînait par barbotage dans l'acide sulfurique, il continuait cependant à renfermer des poussières chargées assez grosses pour expliquer la faiblesse des mobilités observées. Il faut rapprocher aussi cette remarque des expériences sur le phosphore citées page 68.

En résumé les cas étudiés actuellement viennent s'ajouter aux cas exceptionnels cités antérieurement et en augmenter notablement le nombre : dans tous ces cas, les mobilités sont du même ordre de grandeur, et, même si l'on cherche à dessécher le gaz, elles ne dépassent jamais $\frac{1}{30}$ de millimètre par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre.

Phénomènes de condensation. — Nous avons admis jusqu'ici que les poussières et les ions qui se trouvent dans les gaz récemment préparés étaient confondus, et que c'était de là, comme dans le cas du phosphore, que provenait la petitesse des mobilités. Cette idée se trouve nettement confirmée par l'étude des phénomènes de condensation de la vapeur d'eau que l'on observe dans beaucoup de gaz immédiatement après leur préparation. Il est d'expérience courante que, si l'on fait barboter un gaz dans un laveur à eau distillée au sortir de l'appareil où on vient de le préparer, le laveur se remplit fréquemment d'un épais nuage de gouttelettes d'eau. Or nous avons pu montrer que, dans beaucoup de cas, la formation du nuage est liée à l'existence d'une conductibilité électrique dans

le gaz, et que les centres chargés et les centres de condensation sont confondus. Nous ne prétendons pas affirmer par là que la condensation ne peut se produire que sur les ions. Au contraire les deux propriétés semblent, comme dans le cas du phosphore (p. 98), être dues à des causes différentes, bien qu'elles soient souvent réunies sur le même centre; et il arrive fréquemment que la condensation se produise sur des centres non chargés [1]. Mais dans tous les cas étudiés où le gaz est conducteur, ce sont les poussières chargées qui sont en même temps centres de condensation.

Townsend avait déjà prouvé indirectement ce fait (p. 6) dans le cas des gaz de l'électrolyse. On peut en donner une preuve plus directe à l'aide du condensateur cylindrique de la figure 5 (p. 37) et du montage employé page 94 à propos du phosphore. Si l'on produit par l'électrolyse d'une solution étendue d'acide sulfurique un dégagement d'hydrogène par exemple, ce gaz est chargé d'un épais nuage; son passage à travers le condensateur chargé supprime presque entièrement celui-ci. Si l'hydrogène traverse un tube à anhydride phosphorique à sa sortie du voltamètre, le nuage qu'il renferme est très atténué, mais la conductibilité subsiste en grande partie. Le nuage reparaît avec son intensité primitive si le gaz barbote dans un laveur à eau; il ne reparaît pas si le gaz a traversé d'abord le condensateur cylindrique chargé. Ces expériences confirment le résultat de Townsend : les ions et les centres de condensation sont confondus. Les mêmes expériences réussissent aussi bien avec l'acide carbonique qui sort d'un flaçon où l'on attaque le marbre par l'acide chlorhydrique, et prouvent la similitude des deux phénomènes.

---

[1] Voir, par exemple, H. A. Wilson, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLV, 1898, p. 454.

Mais le défaut d'uniformité du champ électrique dans un condensateur cylindrique ôte au résultat un peu de sa rigueur (*cf.* p. 94). On peut rendre la démonstration rigoureuse en se servant de la cuve à trois plateaux qui a été décrite à la page 95. Il suffit de remplacer l'émanation du phosphore par de l'acide carbonique chargé de gouttes liquides sortant de l'appareil où on le prépare. Le nuage disparaît encore du côté où existe le champ électrique et de celui-là seulement. La même expérience essayée avec les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque a donné un résultat négatif : un champ électrique est sans action sur ces fumées et, avec un potentiel de 400 à 500 volts sur l'appareil de la figure 14, la différence est frappante.

De ces expériences on peut tirer la conclusion générale suivante : dans la préparation de beaucoup de gaz, on libère en même temps que le gaz des ions de très faible mobilité constitués par de véritables poussières chargées et capables de servir de noyaux de condensation à la vapeur d'eau simplement saturante.

IX. — Les deux catégories d'ions.

Deux catégories d'ions. — L'un des résultats principaux de l'ensemble de ce travail est celui-ci : dans tous les cas d'ionisation exceptionnels connus jusqu'ici, la mobilité des ions, quand elle a été mesurée, s'est trouvée être inférieure à $\frac{1}{30}$ de millimètre par seconde dans un champ de 1 volt-centimètre, et elle est généralement comprise entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{300}$ de millimètre. De plus, si l'on cherche à augmenter par évaporation la mobilité des ions dans le cas où ceux-ci sont alourdis par un liquide, on n'y réussit que très imparfaitement et la mobilité continue à rester du même ordre de grandeur. Il semble donc y avoir en quelque sorte une barrière infranchissable entre les ions

ordinaires à grande mobilité et les ions exceptionnels à faible mobilité. Pour les premiers, toutes les mobilités sont supérieures à 1^{cm}, pour les autres elles sont inférieures à $\frac{1}{20}$ de millimètre, et jusqu'ici on ne connaît aucun exemple de mobilité comprise entre ces deux limites.

Ces résultats ne sont vrais qu'à la température ordinaire. Si la température s'élève, la mobilité augmente, et bien qu'aucune étude systématique n'ait encore été faite dans ce sens pour aucune espèce d'ion, il existe actuellement un cas particulier qui semble devoir faire le pont entre les deux cas d'ionisation : c'est celui des gaz conducteurs issus d'une flamme. Ces gaz ont été étudiés par Mac Clelland (1), et c'est même à cette occasion qu'a été imaginée la méthode des courants gazeux que nous avons appliquée au cas du phosphore. Les résultats, bien que peu nombreux, nous fournissent d'intéressantes indications.

Les voici :

Température.	Mobilité.
230°	$0,23^{cm}$
160	0,21
105	0,04

Il est très vraisemblable que, si l'on descendait jusqu'à la température ordinaire, la mobilité continuerait à diminuer et deviendrait du même ordre que celle des autres ions exceptionnels (2). Les ions des gaz de la flamme rentrent donc, aux températures ordinaires, dans la même catégorie nouvelle que les ions du phosphore. Aux températures élevées au contraire, leur mobilité augmente, et dans la flamme elle devient énorme. A ce moment le cortège de molécules qui alourdissait l'ion s'est désagrégé, en laissant libre le centre chargé, qui ne peut plus se distin-

(1) Mac Clelland, *Phil. Mag.*, (5), t. XLVI, 1898, p. 29.

(2) C'est là un des points sur lesquels je me propose de revenir dans un autre travail.

guer dès lors des centres chargés ordinaires. On aurait donc bien ici un intermédiaire entre les deux catégories d'ions.

Mais, si l'on s'astreint à rester à la température ordinaire, il ne paraît exister aucune liaison continue entre les deux catégories. On peut alors se demander si c'est là un fait accidentel et si l'on peut espérer trouver plus tard des ions de mobilité intermédiaire entre 1^{cm} et $\frac{1}{50}$ de millimètre, ou bien si le passage continu des ions purement gazeux aux poussières chargées est impossible, et si le classement en deux catégories que l'expérience nous révèle est fondé sur des causes profondes. Il est impossible de se prononcer d'une manière définitive sur ce point; mais il me semble que la seconde interprétation est la plus vraisemblable. Je vais, dans les pages qui suivront, développer d'après M. Langevin les raisons théoriques qui peuvent conduire à admettre qu'entre les deux catégories d'ions aucun intermédiaire continu n'est possible.

Théorie de la condensation. — Je m'appuierai à cet effet sur la théorie de la condensation de la vapeur d'eau par les ions, dont les principes ont été posés indépendamment par le professeur J. J. Thomson (1) et surtout par M. Langevin (2).

Si l'on fait une détente dans de l'air saturé de vapeur d'eau et ionisé par les rayons de Röntgen par exemple, et si cette détente est supérieure à 1,25, on sait qu'il se forme des gouttes autour des ions fonctionnant comme centres de condensation. Pour appliquer à l'étude de ce phénomène les principes de la thermodynamique, nous admettrons que le récipient dans lequel on fait la détente ne renferme qu'un seul ion, et que par suite il ne se forme qu'une seule goutte, contenant toute la vapeur d'eau sursaturante qui était en excès dans le volume considéré immédiatement après la détente.

---

(1) J. J. Thomson, *Conductivity of Gazes*, p. 149.

(2) Langevin, *Cours du Collège de France.*

Si la détente vient d'être faite et si la vapeur n'a pas encore commencé à se condenser, on est en présence d'un système qui va évoluer à volume constant et adiabatiquement (à cause de la rapidité de la condensation). Dans ces conditions, si l'on prend comme variables indépendantes le volume v de la goutte d'eau et la température absolue T du système, sa condition d'équilibre sera, comme on sait,

$$\frac{\partial F}{\partial v} = 0, \tag{1}$$

en appelant F le potentiel thermodynamique U—TS sous volume constant du système. Pour que l'équilibre soit stable il devra satisfaire, pour toute transformation virtuelle du système, à la condition

$$\delta F > 0, \tag{2}$$

qui exprime que l'équilibre est stable isothermiquement; car on sait que la stabilité isothermique d'un système entraîne sa stabilité isentropique.

Proposons-nous de calculer le potentiel thermodynamique F du système, afin de pouvoir écrire la relation (1). Nous nous appuierons à cet effet sur ce théorème connu : la variation du potentiel thermodynamique d'un système est égale, pour une modification isothermique réversible, au travail extérieur fourni par le système. Prenons pour unité de volume le volume total de l'eau disponible. Comme le volume de la goutte a déjà été désigné par v, le volume de la vapeur est $1 - v$, et le potentiel thermodynamique renferme d'abord deux termes proportionnels aux masses et par suite aux volumes de l'eau liquide et de la vapeur d'eau : nous représenterons ces termes par $\varphi_1 v$ et $\varphi_2(1 - v)$. Il faut ajouter :

1° Un terme représentant le potentiel thermodynamique capillaire et dont la valeur, d'après le théorème cité, est $A\Sigma$, en appelant A la tension superficielle de la goutte et Σ sa surface ($\Sigma = 4\pi r^2$);

2° Un terme provenant de la charge électrique e de la goutte et représentant son potentiel thermodynamique électrostatique; sa valeur est très sensiblement $\frac{e^2}{2r}$ en appelant r le rayon de la goutte;

3° Un terme représentant le potentiel thermodynamique du gaz étranger (air) mélangé à la vapeur d'eau, qui pourra être considéré comme une simple fonction de la température T, puisque le volume de la goutte reste très petit. On a donc

$$F = \varphi_1 v + \varphi_2(1 - v) + 4\pi r^2 A + \frac{e^2}{2r} + f(T).$$

La condition d'équilibre (1) s'exprimera dès lors, en remarquant que $\frac{dr}{dv} = \frac{1}{4\pi r^2}$, par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial v}[\varphi_1 v + \varphi_2(1-v)] \quad \varphi_1 - \varphi_2 + \frac{dA}{dr} + \frac{2A}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4} = 0.$$

Or il est facile de calculer le terme $\varphi_1 - \varphi_2$ en supposant que l'on accroisse le volume v de la goutte de la quantitée dv par un processus isothermique réversible. Sachant que dans ce cas la variation du potentiel thermodynamique F est égale au travail extérieur fourni par le système, il est aisé de démontrer que l'on a

$$\frac{\partial}{\partial v}[\varphi_1 v + \varphi_2(1-v)] \quad \varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{P\sigma}{\rho} L \frac{P}{p} + P - p,$$

en appelant P la tension de la vapeur en équilibre avec la goutte et p celle de la vapeur saturante qui, à la même température, serait en équilibre avec une surface plane du même liquide (eau); ρ désigne la densité de la vapeur en équilibre avec la goutte et σ la densité de l'eau. On suppose seulement, pour établir cette relation, que la vapeur d'eau se comporte sensiblement comme un gaz parfait. L'équation d'équilibre devient dès lors

$$\frac{2A}{r} + \frac{dA}{dr} - \frac{e^2}{8\pi r^4} = \frac{P\sigma}{\rho} L \frac{P}{p} - (P - p).$$

I. Supposons la goutte non chargée et négligeons les variations de la tension superficielle avec le rayon, ce qui est légitime si le rayon est assez grand. Si la différence $P - p = \delta p$ n'est pas trop grande, l'équation se réduira sensiblement à

$$\delta p = \frac{2A}{r} \frac{p}{\sigma - p}.$$

C'est la formule bien connue de lord Kelvin donnant la variation de la tension de vapeur en équilibre avec une surface liquide par suite de la courbure de cette surface.

II. Le terme $P - p$ est en général très petit par rapport au premier terme du second membre. D'autre part, en appelant R la constante des gaz parfaits rapportée à une molécule-gramme, et V le volume occupé par une molécule-gramme de vapeur d'eau dans les conditions de l'expérience, on aura

$$PV = RT, \quad V = \frac{M}{\rho},$$

et l'équation d'équilibre s'écrira

$$\frac{2A}{r} + \frac{dA}{dr} - \frac{e^2}{8\pi r^4} = \frac{RT\sigma}{M} L \frac{P}{p}.$$

Les racines de cette équation, où r est l'inconnue, donnent les rayons d'équilibre de la goutte.

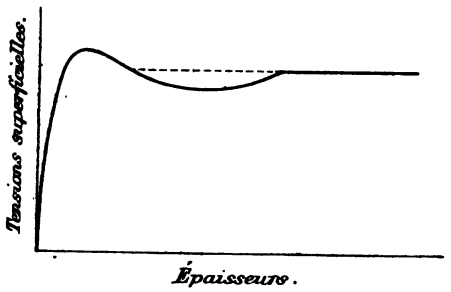
Pour trouver ces racines construisons deux courbes ayant pour abscisses r et pour ordonnées respectivement

$$y = \frac{2A}{r} + \frac{dA}{dr} - \frac{e^2}{8\pi r^4} \qquad \text{et} \qquad z = \frac{RT\sigma}{M} L \frac{P}{p}.$$

D'après les expériences de Reinold et Rücker sur les couches d'eau très minces, la variation de la tension superficielle de l'eau avec l'épaisseur de la couche est représentée, pour les très petites épaisseurs, par une courbe analogue à celle de la figure 16; elle présente un minimum pour une épaisseur critique correspondant à

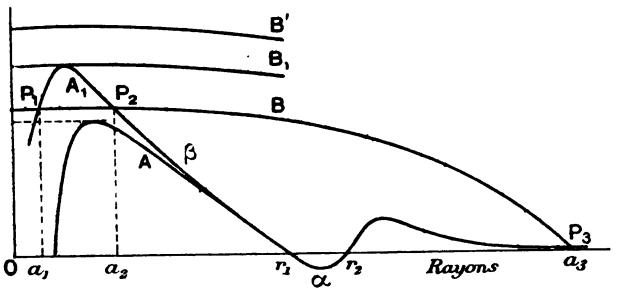
l'apparition de la tache noire sur les bulles de savon, et ne devient constante que pour une épaisseur plus grande. L'épaisseur critique est de l'ordre de $12^{\mu\mu}$ environ. Donc

Fig. 16.



la courbe en y définie ci-dessus, qui présentera certainement un maximum pour un rayon très petit de la goutte, traversera en outre l'axe des abscisses pour un rayon r_1 de l'ordre de $5^{\mu\mu}$ à $6^{\mu\mu}$, pourvu que le terme en $\frac{dA}{dr}$ soit assez important. Il est donc raisonnable de lui attribuer une forme analogue à celle de la courbe A (*fig.* 17).

Fig. 17.



Nous admettrons que l'on a encore une forme analogue dans le cas où la goutte n'est pas chargée ($e = 0$). La nouvelle courbe A_1 que l'on obtient alors ne peut différer sensiblement de la courbe A que pour les très petits rayons,

et, dans cette région, ses ordonnées seront notablement plus grandes que celles de la courbe A : elle a été tracée aussi sur la figure.

Quant à la courbe en z, elle est représentée en B. La pression P de la vapeur sursaturante reste à peu près constante tant que rayon de la goutte n'a pas pris une valeur notable et par suite le début de la courbe est une droite horizontale. La courbe se rapproche ensuite peu à peu de l'axe des abscisses et vient couper la première pour une valeur très grande du rayon r. La courbe B est d'ailleurs d'autant plus élevée que la sursaturation initiale est plus grande $\left(\text{la sursaturation est le rapport } \frac{P}{p}\right)$.

Supposons d'abord la goutte non chargée.

Les rayons d'équilibre de la goutte sont alors les abscisses a_1, a_2, a_3 des points d'intersection P_1, P_2, P_3 des deux courbes A_1 et B. Et il est facile de voir, d'après la condition (2), que le premier et le troisième correspondent à un équilibre stable, le second à un équilibre instable. Si donc la sursaturation est assez faible, c'est-à-dire la courbe B assez basse, le rayon de la goutte, parti sensiblement de zéro, s'arrêtera à la fin de la condensation à la valeur a_1, c'est-à-dire à une valeur très faible, et il n'y aura pas de condensation visible. Si, au contraire, la sursaturation devient suffisante pour que la courbe B dépasse la position B_1 et monte jusqu'en B′, le troisième point d'intersection subsistera seul, et le rayon d'équilibre de la goutte augmentera jusqu'à la valeur très grande a_3. Donc, à partir d'une certaine sursaturation critique (8 environ, d'après les expériences de C. T. R. Wilson), et seulement à ce moment, la condensation visible se produira.

Une fois la condensation produite, si l'on évapore les gouttes (par compression du gaz par exemple), leur rayon diminue, mais la singularité présentée par la courbe A

dans la région α l'empêche, en général, de diminuer au-dessous de la valeur r_2; au point r_2 correspond, en effet, une nouvelle position d'équilibre stable de la goutte en présence de la vapeur d'eau saturante, et, pour revenir au rayon initial a_1, il faudrait traverser la région β, qui est une région d'*instabilité* que l'on ne franchira qu'exceptionnellement (en cas de surchauffe suffisante). Il subsiste donc dans le gaz de véritables gouttes de diamètre supérieur à $10^{\mu\mu}$, qui provoquent ensuite la condensation pour une détente bien plus faible qu'au début. On explique ainsi par les variations de la tension superficielle de l'eau que, dans les expériences de condensation, la condensation une fois produite laisse subsister ensuite dans le gaz des germes dont il faut se débarrasser par des détentes répétées suivies de chute du nuage formé.

Si nous supposons maintenant qu'il y ait une charge électrique sur la goutte, la théorie reste la même, sauf que la courbe A_1 est remplacée par la courbe A. On voit qu'il suffira d'une sursaturation bien moindre pour atteindre le sommet de la courbe et provoquer la condensation avec formation de gouttes visibles; c'est ce que l'expérience vérifie. Cette sursaturation s s'obtiendra en écrivant que la courbe en z, assimilée à une droite horizontale, est tangente au point le plus élevé de la nouvelle courbe en y. En négligeant les variations de la tension superficielle avec l'épaisseur, qui ne se font sentir que pour des rayons relativement grands, on trouve ainsi que la sursaturation critique s est liée à la charge e de la goutte par la relation

$$e = (4\pi A)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3AM}{2RT\sigma Ls}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Toutes les quantités qui figurent au second membre étant connues, le calcul de e est possible et conduit au résultat $e = 5.10^{-10}$. Il y a une concordance remarquable entre ce nombre déduit de considérations thermodyna-

miques et celui que l'on trouve par l'observation de la chute du nuage (4.10^{-10}). C'est là une justification frappante du mode de raisonnement précédent (Langevin).

Application aux ions de faible mobilité. — Dans les cas d'ionisation étudiés précédemment, la grosseur des ions reste toujours supérieure, comme nous l'avons vu, à une certaine limite. Or, cette limite est justement de l'ordre du diamètre critique $10^{\mu\mu}$ signalé ci-dessus pour l'eau et qui existe probablement pour toute autre substance.

Supposons, en effet, qu'un ion dont la charge soit égale à la charge élémentaire $e = 4.10^{-10}$ ait dans l'air une mobilité $k = \frac{1}{200}$ de millimètre. Si l'on représente par v la vitesse de chute dans l'air de l'ion assimilé à une sphère de masse m et de rayon r, on aura évidemment en vertu de la viscosité de l'air

$$\frac{k}{v} = \frac{e}{mg}.$$

Or, la formule bien connue de Stokes nous apprend que

$$v = \frac{2}{9}\frac{gr^2}{\mu}$$

(μ est le coefficient de viscosité de l'air, soit 2×10^{-4}).

Par suite, si la densité de la matière qui constitue la poussière chargée est voisine de *un* ($m = \frac{4}{3}\pi r^3$), on trouvera

$$e = 6\pi k \mu r.$$

On tire de là, avec les données actuelles,

$$r = \frac{e}{6\pi k \mu} = \frac{2}{3.10^6} \text{ environ.}$$

Le diamètre de l'ion est donc de $12^{\mu\mu}$ à peu près [1].

[1] Pour ce diamètre le raisonnement précédent est bien applicable, car la grosseur de l'ion est encore énorme par rapport à celle des molécules, et l'emploi des formules ordinaires de viscosité reste légitime.

Ainsi les diamètres de nos ions se placent dans la région la plus éloignée des courbes ci-dessus; et la valeur au-dessous de laquelle ils ne descendent jamais est justement de l'ordre du diamètre singulier de la théorie précédente. En un mot, les ions exceptionnels sont assimilables aux gouttes que provoque la condensation de la vapeur d'eau sur les ions ordinaires. Et il paraît naturel d'invoquer la même cause (variation de la tension superficielle avec le diamètre) pour expliquer que les ions exceptionnels une fois formés soient incapables eux aussi de perdre entièrement leur enveloppe matérielle, par évaporation par exemple, et de prendre une mobilité notablement supérieure. Il ne saurait exister aucune particule d'eau, ni probablement d'aucune autre substance, dont le diamètre soit compris entre une valeur de l'ordre de $10^{\mu\mu}$ et une valeur extrêmement faible : l'équilibre de ces particules serait instable. On comprend ainsi que l'on n'ait trouvé encore aucun ion dont la mobilité soit intermédiaire entre celle des ions ordinaires et celle des ions exceptionnels.

Il faut remarquer que la théorie précédente ne fait pas intervenir comme facteur essentiel la charge électrique de l'ion, mais seulement sa masse; ce qui est bien conforme au résultat antérieur, en vertu duquel les phénomènes électriques et les phénomènes de condensation, bien que réunis sur le même centre, sont dus à des causes différentes.

Conclusions. — La conductibilité de l'air sec qui a passé sur le phosphore est susceptible d'une étude régulière.

1° Le courant que l'on peut faire passer à travers le gaz ne saurait dépasser une certaine limite (courant de saturation), ce qui conduit à rapporter la conductibilité à des ions. La mobilité de ces ions, mesurée par la méthode des courants gazeux, est extrêmement faible, et du

même ordre que celle des autres ions exceptionnels signalés dans quelques phénomènes. La grandeur du coefficient de recombinaison concorde avec celle des mobilités.

2° L'émanation du phosphore est capable de condenser la vapeur d'eau simplement saturante. Les ions qu'elle contient sont de véritables poussières chargées; et la condensation se produit sur ces poussières, bien qu'elle ne semble pas due à leur charge électrique.

3° La conductibilité que possèdent beaucoup de gaz récemment préparés est due à des ions tout à fait analogues aux précédents, au double point de vue des mobilités et de la condensation.

Pour établir ces faits, j'ai dû perfectionner et généraliser la méthode des courants gazeux; pour la mesure des mobilités, en particulier, j'en ai fait une méthode de zéro qui étend beaucoup le champ de ses applications. J'ai également transformé en une méthode de courant gazeux la méthode de Langevin pour la mesure du rapport ε. Au cours des expériences, j'ai eu besoin constamment de mesurer la vitesse d'un courant gazeux à un moment donné sans altérer sa distribution, et j'ai indiqué à ce sujet une méthode nouvelle qui me paraît commode et exacte.

Le résultat principal de cette étude est la mise en évidence d'une classe nouvelle et nettement caractérisée de gaz ionisés; la conductibilité y est due à des ions jouissant, à cause de leur masse considérable, de propriétés toutes différentes de celles des ions ordinaires.

Ce travail a été fait au laboratoire de Physique du Collège de France, pendant les années 1902, 1903 et 1904. C'est pour moi un agréable devoir que d'exprimer ici ma reconnaissance à M. Mascart, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire, sous la direction duquel j'ai com-

mencé mon éducation expérimentale, et qui, en mettant à ma disposition les ressources du Laboratoire pendant tout le temps nécessaire, m'a permis de mener les expériences à bonne fin.

D'autre part, je ne saurais exprimer trop vivement les obligations que j'ai à M. Langevin, Professeur suppléant au Collège de France, dont la haute compétence et les conseils amicaux ne m'ont jamais fait défaut. Son nom se trouve cité bien souvent au cours de ce Mémoire, et peut-être ne l'est-il pas encore assez; j'ai tiré en effet le plus large profit du cours qu'il a professé au Collège de France de 1902 à 1904, et un profit plus grand encore des nombreuses conversations dans lesquelles il n'a cessé de témoigner son intérêt à mon travail.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 mai 1904.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 14 mai 1904.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Chimie. — Préparation et propriétés du sélénium.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 mai 1904.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 14 mai 1904.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

35276 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

This book should be returned to
the Library on or before the last
stamped below.
A fine of five cents a day is inc
by retaining it beyond the spe
time.
Please return promptly.

Phys 3506.11.15
Recherches sur la
Cabot Science
3 2044 0